

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcelle ESCOUBES BAGGIONI

Licenciée es Sciences

Attachée de Recherches au C. N. R. S.

Première Thèse

ÉTUDE DES SYSTÈMES NICKEL-CARBONE-CARBURE
STABILITÉ THERMIQUE
RÉACTIVITÉ EN PRÉSENCE D'OXYDE DE CARBONE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Mars 1965 devant la Commission d'Examen:

MM. Ch. EYRAUD.....	Président
S. J. TEICHNER.....	} Examinateurs
J. DREUX.....	
D. MASSIGNON.....	

LYON

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcelle ESCOUBES BAGGIONI

Licenciée es Sciences

Attachée de Recherches au C. N. R. S.

Première Thèse

ÉTUDE DES SYSTÈMES NICKEL-CARBONE-CARBURE
STABILITÉ THERMIQUE
RÉACTIVITÉ EN PRÉSENCE D'OXYDE DE CARBONE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Mars 1965 devant la Commission d'Examen:

MM. Ch. EYRAUD.....	Président
S. J. TEICHNER.....	} Examineurs
J. DREUX.....	
D. MASSIGNON.....	

LYON

1965



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMON
DOUIN

MM. MOUSSA
GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN
de LARAMBERGUE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA

MM. JAFFARD
DOUIN
EYRAUD Henri
DEJARDIN
VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMON, Minéralogie.
PRETTRE, Chimie industrielle.
COURTY, Chimie-Physique.
KUHNER, Botanique.
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Chimie générale II.
COLONGE, Chimie organique.
JANIN, Physique générale.
FLANDRIN, Géologie appliquée.
BERNARD, Physique industrielle.
DUFAY Jean, Astronomie.
NIGON, Zoologie expérimentale.
GAUTHIER Henri, Géologie générale.
WAUTIER, Zoologie.
CHOPIN, Chimie Biologique.
CUEILLERON, Chimie.
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral.
EYRAUD Charles, Chimie-Physique appliquée.
SARAZIN, Physique nucléaire.

MM. BOIDIN, Microbiologie et Mycologie.
PERES, Physiologie.
MESNARD, Electronique.
GRANDMONTAGNE, Physique.
BOUTILLIER, Minéralogie.
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique.
DREUX, Chimie organique.
TEICHNER, Chimie industrielle.
PAVANS de CECCATTY, Zoologie.
MERLIN, Chimie analytique.
DUFAY Maurice, Physique de l'Atmosphère.
LUBET, Physiologie.
PHILBERT, Physique nucléaire.
COHEN-ADAD, Chimie.
DAVID Louis, Géologie générale.
CHANEL, Psychophysiologie.
MAURY, Méthodes Mathématiques de la Physique.
DEPRAZ, Physique nucléaire.
GAUTHIER Jean, Chimie.
GAUME, Physique expérimentale.

Professeurs sans Chaire

MM. FERON, Mathématiques.
LAFORGUE, Physique.
LEGAY, Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN, Physique S.P.C.N.
CHENEVOY, Géologie appliquée.
GINET, Zoologie.
ASCH, Physique.
MICHEL Pierre, Minéralogie.
DUCET, Biologie végétale.

Mlle MAITROT, Physique.
MM. GEVIN, Géologie générale.
PONASSE, Mathématiques.
d'INCAN, Physique.
LEFEBVRE, Mathématiques.
PERNET, Mathématiques.
CHERY, Physique.
BERGEON, Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON, Chimie biologique.

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON, Physique générale.
MM. MARTEL, Mécanique.
MATHIEU, Mécanique des Fluides.
ERBEIA, Physique.
DESCOTES, Chimie organique.
PICARD Philippe, Mathématiques.
LEMOIGNE, Botanique.
DEMARCO, Géologie générale.
MICHEL Georges, Biochimie.
LEBRETON, Biologie végétale.
DAVID Jean, Biologie animale.

MM. TOUSSET, Chimie propédeutique.
FEUVRAIS, Physique Electricité.
PICARD Claude, Mathématiques.
SCHMITT, Physique M.P.C.
LAURENT, Chimie organique.
ROT, Mathématiques.
BETHOUX, Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS, Mathématiques C.S.U.
M. GUSAKOW, Physique.
Mlle THOMAS, Chimie minérale.

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON, Chimie.

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur Ch. Eyraud

A mes Parents

A mon Mari

A tous ceux qui me sont chers

INTRODUCTION

Le système oxyde de carbone-nickel évolue vers un système nickel-carbone-carbure-oxyde de carbone-anhydride carbonique en mettant en jeu les deux équations suivantes :



L'importance relative de chacune d'elles dépend des conditions expérimentales comme l'ont montré Bahr H. et Bahr T. (1).

La réaction [2] peut résulter de la réaction [1] et de la réaction de dissociation du carbure :



L'acte élémentaire de la réaction [1] est l'adsorption de l'oxyde de carbone sur la surface du nickel. Elle est suivie de processus diffusionnels qui se manifestent par l'apparition de nouvelles phases solides : carbure, éventuellement solution solide nickel-carbone.

La réaction [2] pose des problèmes de catalyse très complexes étant donné l'évolution simultanée des constituants solides susceptibles de se comporter comme des catalyseurs.

Notre étude se bornera à déterminer les domaines d'existence des réactions [1] et [2] et à tirer des données expérimentales cinétiques et magnétiques le maximum de renseignements sur le mécanisme des réactions en cause.

Nous avons abordé en particulier le problème très discuté du rôle du carbure de nickel sur la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone et l'influence du carbone sur l'évolution des systèmes.

Après un premier Chapitre rappelant les principaux résultats bibliographiques nécessaires à la conduite de notre travail, nous décrirons dans le Chapitre II les techniques expérimentales mises en oeuvre : thermogravimétrie et thermomagnétisme.

Une étude préalable de l'action de l'oxyde de carbone sur le nickel entre 200° C et 400° C, qui constitue le Chapitre III, mettra en évidence les trois domaines thermiques caractérisant les réactions en cause. Elle introduit les chapitres suivants :

Chapitre IV : Etude cinétique et magnétique de la carburation.

Chapitre V : Propriétés thermiques du carbure de nickel.

Chapitre VI : Rôle du carbone libre sur la réaction de carburation.

Chapitre VII : Etude cinétique de la dismutation de l'oxyde de carbone.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de LYON.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD, Directeur de ce laboratoire et du Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées, nos remerciements pour ses conseils et critiques qui ont permis l'achèvement de ce travail ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre déférente gratitude.

Le Centre National de la Recherche Scientifique a bien voulu nous accepter parmi ses membres, nous le remercions vivement en la personne de Monsieur son Directeur Général et de notre Parrain, Monsieur le Professeur GALLAIS Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Toulouse.

Messieurs les Professeurs TEICHNER et DREUX et Monsieur MASSIGNON, Adjoint au Chef du Département de Physico-Chimie de Saclay, nous ont fait l'honneur d'être les membres de notre Jury de Thèse. Nous les assurons de notre respectueuse reconnaissance.

Il nous est agréable d'exprimer notre amicale sympathie à nos camarades de Laboratoire et notre reconnaissance à Monsieur Henri Argaud dont le concours efficace nous a été précieux en maintes occasions et qui nous a aidé à la réalisation matérielle des graphiques de ce texte.

CHAPITRE I

RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

Les quelques données de la littérature sur les cinétiques des réactions de l'oxyde de carbone avec le nickel seront rappelées dans les chapitres suivants. Toutefois ces réactions ont fait l'objet d'études complémentaires dont les conclusions seront utilisées tout au long de ce travail. C'est ainsi que nous évoquerons, dans le présent chapitre, les données thermodynamiques des équilibres [1] et [2] avec les conséquences sur la stabilité du carbure Ni_3C , et les principales propriétés physico-chimiques de ce carbure.

Nous terminerons en exposant brièvement quelques remarques sur les composés semi-métalliques et sur la position particulière du carbure de nickel par rapport aux carbures des métaux de transition.

I - DONNES THERMODYNAMIQUES

Bromley et Strickland-Constable (2) ont comparé les équilibres thermodynamiques des équations [1] et [2] et de celle correspondant à la dismutation du CO :



Pour chacune d'elles ils ont tracé sur un même diagramme, reporté figure 1, les droites représentant $\text{Log}_{10} \frac{P_{\text{CO}_2}}{(P_{\text{CO}})^2}$ en fonction de $\frac{10^3}{T}$.

Les valeurs correspondant aux équations [1] et [2] sont déduites des données expérimentales. Elles ont été calculées dans le cas de l'équation [4] :

- Boudouart (3) propose la relation :

$$\text{Ln} \frac{C_{\text{CO}_2}}{(C_{\text{CO}})^2} = \frac{21\,000}{T} - 21,4$$

- Rhead et Wheler (4) ont repris l'étude de l'équilibre et lui préfèrent la relation :

$$\text{Ln} \frac{C_{\text{CO}_2}}{(C_{\text{CO}})^2} = \frac{19\,500}{T} - 21$$

- Smithells, Metal référence book 1949, donne l'expression :

$$\text{Log} \frac{P_{\text{CO}_2}}{(P_{\text{CO}})^2} = \frac{8\,290}{T} - 7.10^{-4} T - 7,71$$

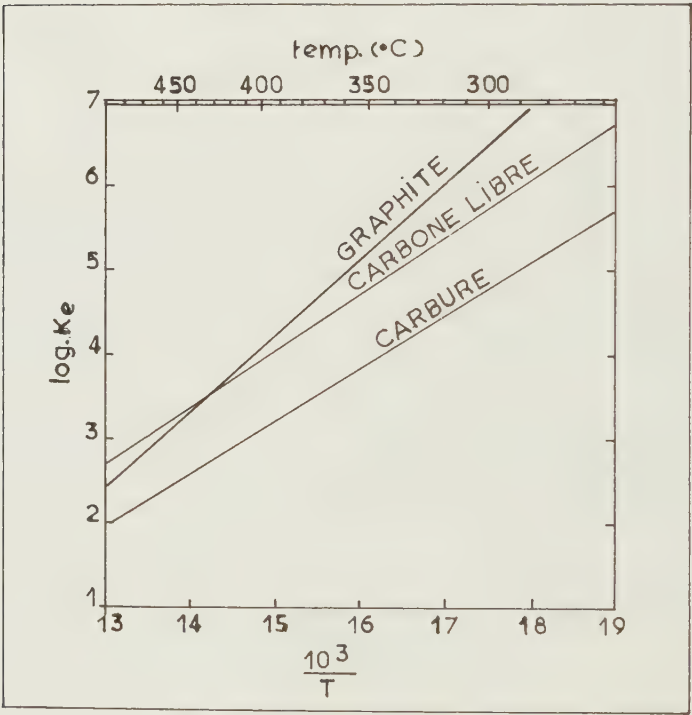


Fig. 1.

Diagramme d'équilibre des réactions [1] [2] [4]
d'après Bromley et Strickland-Constable

La variation d'enthalpie libre standard déduite du graphique pour la transformation



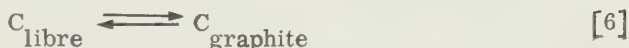
serait de - 3 530 cal.mole⁻¹.

Pour la réaction :



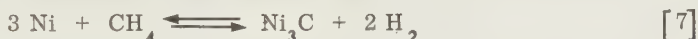
la variation d'enthalpie standard serait de $- 8\,435 \text{ cal.mole}^{-1}$.

La différence des valeurs obtenues, caractérisant l'équilibre



paraît un peu élevée. Il faut tenir compte des difficultés expérimentales et de l'imprécision qui en découle dans la détermination de la pente des droites. Les auteurs ne précisent ni l'importance de l'erreur possible sur la détermination de la droite "carbone libre" figure 1, ni l'état cristallographique de ce carbone qui pourrait être, d'après eux, "une forme microcristalline du carbone". Dans ce travail nous utiliserons l'expression "carbone libre" par opposition à "carbone carbure" et nous essayerons de préciser brièvement son état cristallin (chapitre VII).

Ajoutons à ces données celles de Browning et Emmett (5) obtenues pour l'équation [5] par la comparaison des données d'équilibre de la réaction



et de la dissociation :



L'énergie libre de la dissociation du carbure serait :

$$- 7\,127 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ à } 500^\circ \text{K}$$

$$- 4\,653 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ à } 700^\circ \text{K}$$

Ceci explique qu'il soit impossible aux températures inférieures à $2\,000^\circ \text{C}$ de former le carbure de nickel par réaction directe du carbone et du nickel. La dissolution du carbone a lieu seulement dans le nickel liquide à très haute température (maximum 6 % C), mais, même par trempe rapide, il est impossible d'isoler le carbure. C'est le graphite qui se dépose le long du liquidus. Le carbure de nickel est, de tous les carbures, l'un des plus instables.

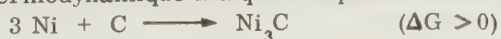
Lander, Kern et Beach (6) d'une part, Petrova Shvartsman (7) d'autre part, ont proposé d'exprimer la solubilité du carbone dans le nickel par la relation :

$$\ln s = 2,48 - \frac{4\,880}{T}$$

s en gramme de carbone pour 100 de nickel

A 500°C la solubilité serait de 0,03 %

Conclusion : La thermodynamique indique l'impossibilité de la réaction :



et c'est pourquoi la formation du carbure Ni_3C aux températures moyennes doit faire appel à la fixation de carbone par action d'un gaz carboné.

Il ne faut jamais perdre de vue que la stabilité apparente du carbure formé ne résulte que de considérations cinétiques (vitesse lente de décomposition du carbure aux basses températures) et que sa formation est soumise à la condition primordiale suivante : vitesse de carburation par CO supérieure à la vitesse de décomposition de Ni_3C . Nous aborderons donc dans ce travail le problème très discuté de la stabilité du carbure et l'étude de sa dissociation sous vide ou en atmosphère neutre.

II - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CARBURE DE NICKEL

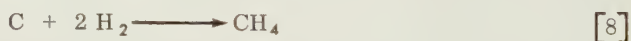
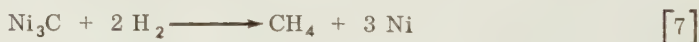
A - Magnétisme

Tous les auteurs s'accordent à penser que le carbure de nickel Ni_3C n'est pas ferromagnétique (8).

Cette propriété constitue pour nous un moyen important d'analyse en même temps qu'une méthode cinétique pour suivre sa formation et sa décomposition par magnétochimie.

B - Hydrogénation du carbure et du carbone libre

Les réactions en cause sont les suivantes :



Il est connu depuis Bahr H.A. et Bahr T. (1) que les réactions [7] et [8] se produisent à des vitesses convenables dans des domaines de température nettement séparés. C'est ainsi que nous pouvons effectuer la réduction ménagée du carbure par l'hydrogène à des températures inférieures à 280° C environ. Elle est alors pratiquement quantitative.

La réaction [8] se réalise au contraire au-delà de 350° C, mais lorsque la température augmente il convient de tenir compte des limites imposées par l'équilibre de la réaction dont le rendement diminue avec la température. Vers 500° C, pour une pression d'équilibre voisine de la pression atmosphérique, la teneur en méthane est limitée à 35 % de la phase gazeuse. Si le carbone est en masse importante et si le volume de l'appareil est limité, il convient de recharger en hydrogène pour éliminer tout le carbone. Galwey (9) et plus récemment

Faucher (10) ont effectué une étude approfondie de l'hydrogénation.

C - Structure

Jacobson et Westgren (11) ont étudié par diffraction des rayons X le carbure de nickel et ils ont conclu à un arrangement hexagonal compact d'atomes de nickel avec les constantes :

$$a = 2,628 \text{ \AA} \qquad c = 4,306 \text{ \AA}$$

Le carbone occuperait un tiers des positions octaédriques.

S. Nagakura (12) au moyen de la diffraction électronique, est amené à perfectionner cette structure en vérifiant un arrangement régulier des atomes de carbone. Les carbones ne seraient pas placés au hasard des positions octaédriques ; mais on aurait une succession de trois couches de carbone où seraient remplies successivement les positions (1) (2) (3) représentées en projection sur un plan de base (figure 2).

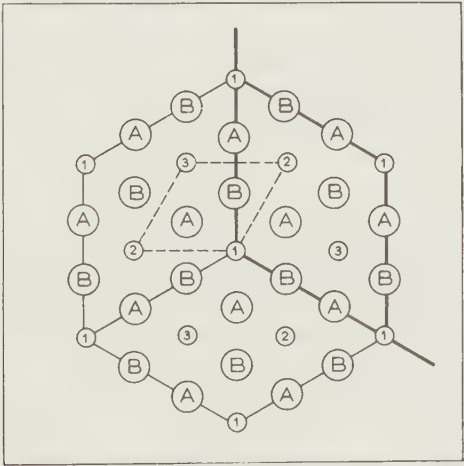


Fig. 2.

Structure du carbure de nickel Ni₃C (projection sur un plan de base)

(A) (B) représentent les atomes de nickel
(1) (2) (3) représentent les atomes de carbone

La maille en tirets est celle de Jacobson-Westgren (a_h , c_h)

La maille en traits épais est celle de Nagakura ($a = \sqrt{3}a_h$ et $c = 3c_h$)

III - PROPRIETES GENERALES DES CARBURES M_3C

Les composés d'un métal M avec un élément non métallique X se groupent en trois catégories suivant la valeur du rapport $\frac{R_X}{R_M}$ représentant les rayons du métalloïde et du métal :

- Solution solide de substitution pour $\frac{R_X}{R_M}$ voisin de l'unité.
- Solution solide d'insertion dans l'empilement compact des atomes métalliques pour $\frac{R_X}{R_M} < 0,6$
- Composés semi-métalliques pour $0,6 < \frac{R_X}{R_M} < 0,8$.

Dans ce cas en effet, l'insertion impose une distorsion au réseau et les solutions solides sont très rapidement limitées. C'est dans cette catégorie que se situent les carbures des métaux de transition Mn, Fe, Co, Ni.

Pour le carbure de nickel : $\frac{R_C}{R_{Ni}} = \frac{0,77}{1,24} = 0,7$.

Pour ces composés semi-métalliques, Umansky (13), Pauling (14) et Michel (15) ont établi une théorie suivant laquelle il y aurait liaison de covalence entre le métal et le métalloïde : les atomes X cèdent leurs électrons de valence au sous-niveau incomplet de l'atome de transition.

(Consulter à ce sujet "les alliages métalliques du nouveau traité de chimie Minérale de Pascal"). Le magnétisme du composé (en rapport avec le nombre d'électrons célibataires) peut donner une idée de ce remplissage et permettre de nombreuses hypothèses sur la contribution respective des liaisons X-M et M-M.

Pour les structures de type cémentite Fe_3C (prisme droit à base triangulaire caractérisé par la faible distance du carbone central à un des atomes de métal M_1), Fruchart (16) observe que l'existence d'une très forte liaison C. M_1 implique la saturation de la couche 3 d de cet atome métallique. Pour que la couche 3 d se complète, il faut que la somme des électrons de la couche extérieure du métalloïde et de la couche (n-1) d, n s du métal soit strictement comprise entre 11 et 13.

Ceci est valable pour Mn_3C , Fe_3C , Co_3C qui cristallisent ainsi suivant la structure cémentite. L'impossibilité de cette saturation pour le cuivre où la couche 3 d est complète explique l'inexistence du carbure de cuivre.

Pour le nickel, la somme des électrons périphériques de l'atome métallique 3 d⁸ 4 s² et du carbone 2 s² 2 p² est égale à 14. Le carbure de nickel ne peut pas avoir la structure cémentite. La saturation de la couche 3 d d'un des nickel du réseau carbure est certainement dépassée.

Les facteurs électroniques différencient d'ores et déjà la structure du carbure de nickel de celle de ses voisins immédiats de la classification périodique. Il sera intéressant, tout au long de ce travail, de préciser, toutes les fois que ceci sera possible, les différences entre les carbures de nickel et de fer

particulièrement.

Fe_3C n'est d'ailleurs pas le seul carbure de fer. L'oxyde de carbone donne successivement Fe_2C vers 150°C (17), Fe_5C_2 ou carbure de Hägg (18) à partir de 200°C , Fe_3C (19) au-dessus de 400°C . La transformation de Fe_5C_2 en Fe_3C lorsque la température s'élève et l'influence respective de ces deux carbures sur la décomposition catalytique de CO ont été étudiées par de nombreux auteurs, récemment par Bashirov et ses collaborateurs (20) ainsi que par J. Hui (21).

Nous ferons fréquemment appel à leurs résultats.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES MATIERES PREMIERES

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les réactions [1] et [2] de l'oxyde de carbone sur le nickel mettent en jeu une prise de poids de l'échantillon : les méthodes pondérales sont donc parfaitement indiquées pour suivre les vitesses de réaction.

La carburation et la décomposition thermique du carbure [3] s'accompagnent de larges modifications de la magnétisation spécifique des échantillons au cours du temps : les méthodes magnétochimiques sont donc parfaitement adaptées.

A - Méthode pondérale

1 - Description de l'appareil -

La balance Eyraud-Ugine (22) (23) modèle n° 0727 est un appareil enregistreur de précision ($> \frac{1}{10}$ mg) à équilibrage magnétique.

Pour le modèle que nous avons utilisé, les variations de poids se calculent à partir des variations de force magnétique par la formule :

$$\Delta p = k [V_2^2 - V_1^2] \quad (1_{II})$$

V_2 et V_1 sont les tensions finales et initiales lues à l'enregistreur.

k est déterminé en début d'expérience.

Les thermogrammes obtenus sont ainsi transformés en données cinétiques

$$C = f(t)$$

La balance est accompagnée d'une installation de vide standard (24). L'ensemble est représenté sur la figure 3. Le protocole expérimental est le suivant :

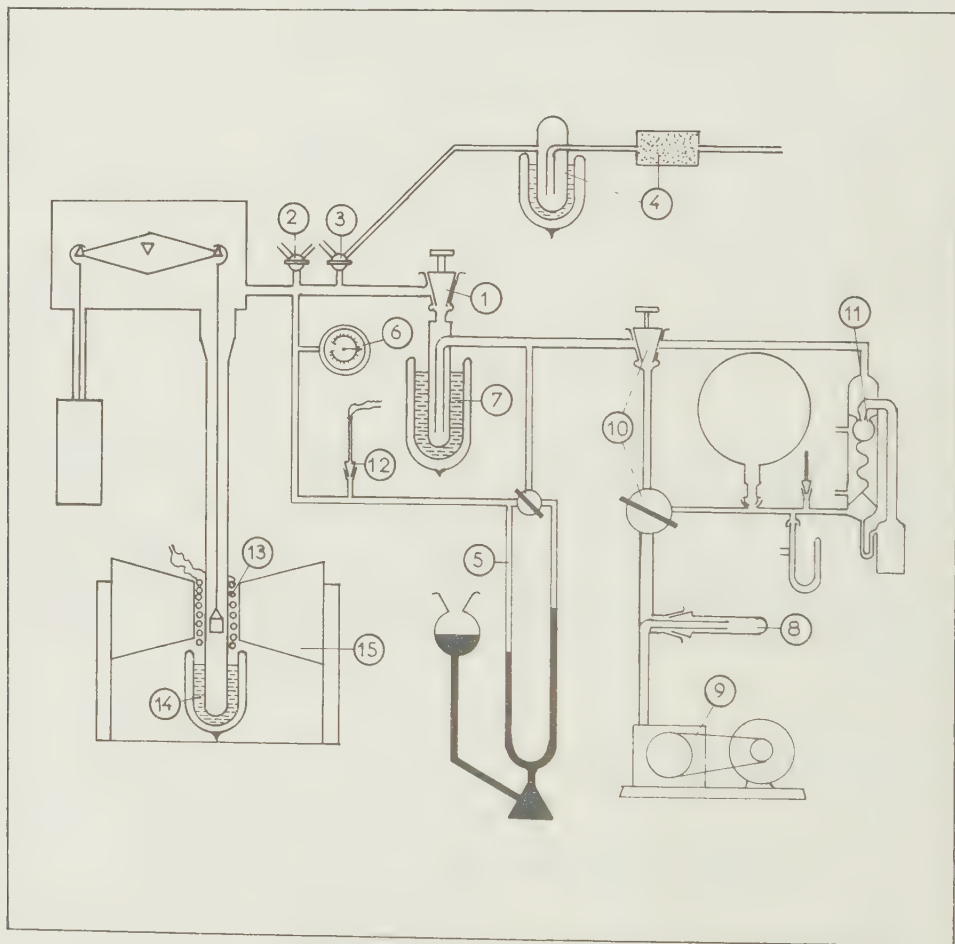


Fig. 3.

Schéma de l'appareillage (description dans le texte)

- En fermant le robinet 1 il est possible de réaliser des réactions en atmosphère gazeuse conditionnée. L'introduction d'oxyde de carbone ou autre gaz est effectué par le robinet trois voies 2. L'hydrogène est introduit par le robinet 3 précédé d'un système de purification 4 (amiante platinée chauffée à 150° C, piège à azote liquide).

Les pressions sont mesurées au manomètre différentiel 5 à l'aide d'un cathétomètre au $\frac{1}{50}$ mm. Un simple manomètre à lame d'acier 6 contrôle l'introduction de gaz pour des pressions relativement importantes.

- Quand le coffre de la balance est sous vide la présence du piège à azote liquide 7 évite toute adsorption de la vapeur de mercure sur l'échantillon ou les parois métalliques. Le piège à anhydride phosphorique 8 protège la pompe à palette 9. Le système de robinets 10, "by-pass", évite de faire circuler les gaz oxydants dans la pompe à diffusion de mercure 11 lorsqu'elle est chaude. Le vide réalisable dans l'appareillage est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mm Hg ; il est contrôlé par la jauge d'ionisation autovac LKB 12.

- La nacelle porte-échantillon est située au centre d'un petit four 13 et près du fond de l'enceinte ; dans les conditions de pressions utilisées, les courants de convections susceptibles d'agiter l'équipage mobile sont minimes. Le piège 14, situé le plus près possible de la nacelle, est utilisé dans certains cas pour abaisser la tension de vapeur des produits de réaction.

Nous n'avons pas utilisé de pompe de circulation des gaz. La vitesse de diffusion entre la phase gazeuse et les limites apparentes de l'échantillon est considérée comme suffisamment rapide pour ne pas contrôler la vitesse de la réaction ; Ceci est confirmé, en collaboration avec J. QUINSON par l'identité des essais en présence et en absence de circulation gazeuse.

2 - Régulation et mesure de température -

La régulation de température en cours de chauffage isotherme est assurée à $\pm 1^\circ$ C par un programmeur "Pyrométrie Industrielle type T.C.1". Sur le circuit de chauffage un alternostat Ferrix 0-220 volts permet en outre de choisir la tension qui convient le mieux à l'obtention de la température désirée. Le thermocouple de régulation chromel-alumel est placé à l'intérieur du four, le plus près possible des résistances chauffantes. Les montées linéaires de température peuvent être programmées à volonté.

Un thermocouple chromel-alumel dont la soudure chaude se trouve à hauteur exacte de l'échantillon, à l'intérieur du tube laboratoire, permet de connaître exactement la température à laquelle est soumis le produit. Une sortie étanche est assurée par deux raccords Kovar-Pyrex. La force électromotrice est mesurée sur potentiomètre M E C I et parfois enregistrée sur enregistreur M E C I.

La reproductibilité des mesures, en fonction du paramètre température, est bonne.

B - Méthode magnétochimique

1 - Principe et appareillage -

Pour suivre l'évolution d'une réaction chimique, nous déterminons les variations de la force magnétique subie par l'échantillon dans un champ non uniforme, et exprimée par la relation :

$$f = m \chi H \frac{dH}{dx} \quad (2_{II})$$

m : masse de l'échantillon

χ : susceptibilité magnétique spécifique

H : champ magnétique en gauss

$\frac{dH}{dx}$: gradient du champ suivant la direction de la force f

Le tube laboratoire est placé entre les pièces polaires d'un électro-aimant 15 figure 3.

La balance magnétique utilisée selon la technique de Faraday décrite par Moreau et Rodier (25) enregistre la force f comme une variation apparente de poids Δp

$$g \Delta p = m \chi H \frac{dH}{dx} \quad (3_{II})$$

La susceptibilité se calcule à l'aide des relations (1_{II}) et (3_{II}) par l'expression :

$$\chi = g \cdot k (V_2^2 - V_1^2) \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{H \frac{dH}{dx}} \quad (4_{II})$$

La valeur maximum de Δp est de l'ordre de 40 mg. Au-delà, il est impossible de stabiliser la nacelle au centre de l'entrefer : elle se colle aux parois du tube laboratoire. Pour les substances ferromagnétiques ce phénomène limite à quelques milligrammes (2 à 5 suivant la température) la masse de substance employée ; et c'est pourquoi, dans bien des cas, il est impossible de suivre simultanément les variations de masse et les variations de force magnétique.

L'électro-aimant Beaudoin utilisé est monté sur un socle de fraiseuse qui permet les déplacements dans trois directions perpendiculaires. Il est alimenté par une batterie d'accumulateurs au plomb de 120 volts, par l'intermédiaire d'un contacteur-disjoncteur commandé par la circulation d'eau assurant le refroidissement de l'électro-aimant. Deux rhéostats contrôlent le courant, donc le champ magnétique. Le montage électrique série-parallèle est représenté en pointillé sur la figure 4. Nous donnons figure 4 bis le détail des pièces polaires utilisées. Elles nous ont été prêtées par Monsieur le Professeur Trambouze.

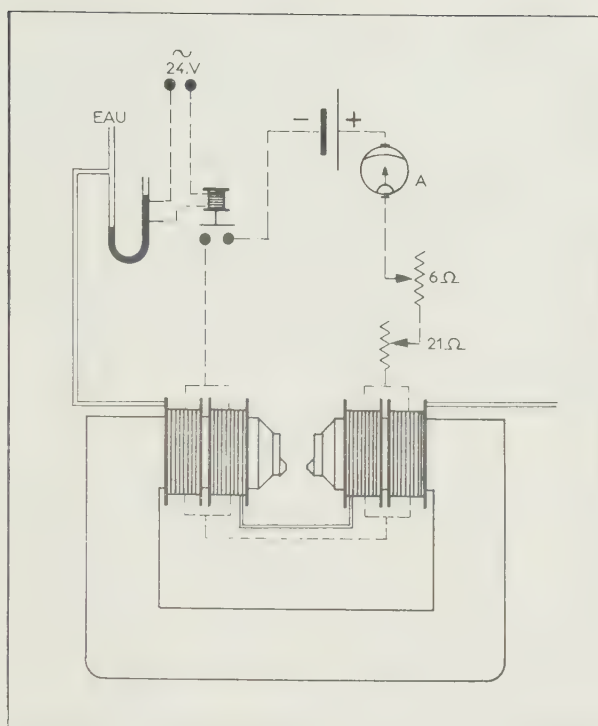


Fig. 4.
Montage électrique de l'électro-aimant

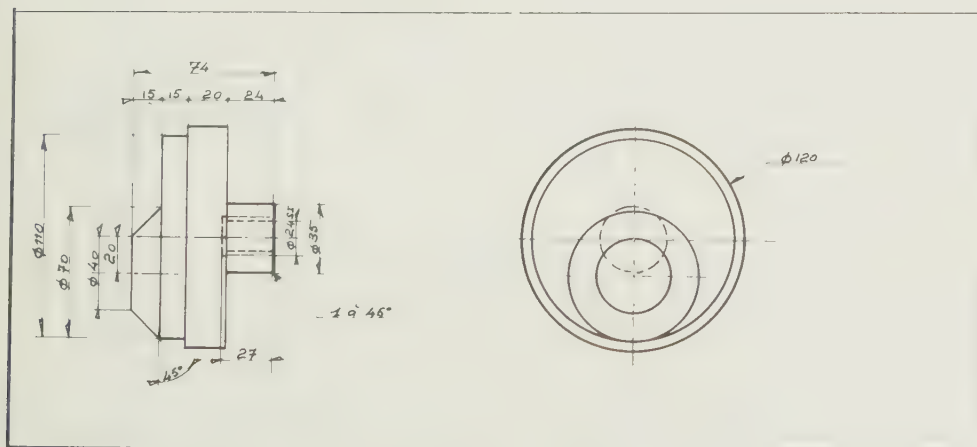


Fig. 4 bis.
Détail des pièces polaires

2 - Etalonnage -

La méthode de Faraday consiste à placer l'échantillon dans la région de l'entrefer où $H \frac{dH}{dx}$ est maximum et constant sur l'ensemble du produit, c'est-à-dire sur une hauteur verticale de $\frac{1}{2}$ cm représentant l'épaisseur maxima de produit utilisée dans les expériences.

En conséquence, nous avons tracé le "profil" de l'électro-aimant, c'est-à-dire la courbe représentant $H \frac{dH}{dx}$ en fonction de la position verticale d'un échantillon de sel de Mohr parfaitement pur, placé sous vide, dont la susceptibilité par gramme est bien connue :

$$\chi = \frac{9\,500 \cdot 10^{-6}}{T + 1}$$

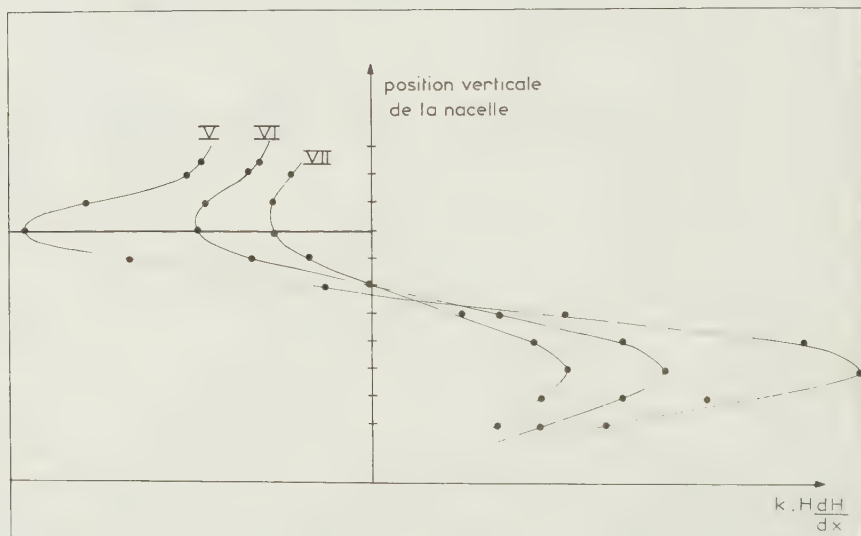


Fig. 5.

Etalonnage du produit $H \frac{dH}{dx}$ en fonction de la position verticale de l'échantillon dans l'entrefer

L'emplacement et l'intervalle où $H \frac{dH}{dx}$ est sensiblement constant à $\frac{1}{30}$ près sur $\frac{1}{2}$ cm est le même quel que soit l'écartement des pièces polaires (figure 5) et quelle que soit la valeur du courant. Le trait plein horizontal (figure 5) définit la position du fond de la nacelle pour toutes nos manipulations. Pour cette

position, les valeurs de $\frac{1}{H \frac{dH}{dx}}$ servant dans le calcul des susceptibilités, ont été calculées pour différentes valeurs du courant entre 5 et 30 ampères et différents "entrefers". (II $\frac{1}{2}$, III, IV, V, VI et VII).

En raison des conditions d'encombrement, nous utilisons surtout les entrefers IV, V, VI où le champ, mesurable au fluxmètre, peut atteindre près de 10 000 gauss. La mesure du champ est réalisée à 10 % près mais la valeur du champ n'est utilisée que pour le calcul de l'intensité de magnétisation d'après la formule :

$$\sigma = \chi H \quad (5II)$$

3 - Analyse thermomagnétique -

Pour les substances dia ou paramagnétiques la susceptibilité spécifique est positive ou négative mais elle est dans les deux cas indépendante de la valeur du champ. Pour une substance paramagnétique elle est de l'ordre de 10^{-6} CGS et cette valeur masque le diamagnétisme sous-jacent qui est une propriété générale de la matière.

Pour les substances ferromagnétiques, la susceptibilité χ varie avec la force du champ mais l'intensité de magnétisation σ , ou moment magnétique par gramme, devient constante pour les valeurs de H supérieures à celle du champ de saturation (quelques centaines de gauss dans le cas du nickel). L'intensité de magnétisation de saturation exprimée en magnétons de Bohr par atome, mesurée à diverses températures et extrapolée au zéro absolu, représente le nombre n d'électrons célibataires.

Etant donné l'importance des susceptibilités ferromagnétiques par rapport aux valeurs paramagnétiques, la présence d'impuretés ferromagnétiques même à l'état de traces, fausse considérablement les résultats expérimentaux. Il est alors nécessaire d'effectuer la correction du ferromagnétisme selon la méthode de Honda et Owen (26) : pour un tel mélange de phases para-ferro la susceptibilité globale est :

$$\chi = \chi_{\text{para}} + f(\chi_{\text{ferro}}) \quad (6II)$$

$\chi_{\text{ferro}} = \frac{\sigma}{H}$ tend vers zéro quand H croît.

On mesure la susceptibilité de l'échantillon pour différentes valeurs du champ. L'extrapolation de la courbe $\chi = f\left(\frac{1}{H}\right)$ donne la valeur exacte de la susceptibilité paramagnétique.

Par ailleurs l'intensité de magnétisation d'une substance ferromagnétique varie avec la température suivant une courbe caractéristique d'allure parabolique. La disparition du ferromagnétisme se produit brutalement à la

température du point de Curie.

Intensité de magnétisation et point de Curie sont deux caractéristiques des substances ferromagnétiques. Elles peuvent être utilisées comme méthode d'identification. L'analyse thermomagnétique est précisément l'utilisation de ces deux propriétés à la résolution de problèmes chimiques.

Notons, en exemple, que point de Curie et intensité de magnétisation d'une phase donnée sont fortement influencés par la formation de solutions solides. Dans certains cas, comme celui du nickel-cuivre (27), ces deux constantes physiques diminuent linéairement avec la concentration ; le point de Curie est voisin du zéro absolu lorsque la concentration en cuivre est de 60 %, ce qui correspond au remplissage des 0,6 trous de la bande d du nickel par l'électron du cuivre.

Pour une solution solide homogène ferromagnétique l'allure des courbes $\sigma = f(T)$ est identique à celle d'une substance ferromagnétique pure.

Enfin le ferromagnétisme n'est pas une propriété atomique. Il résulte de l'alignement des moments de spin à l'intérieur des domaines de Weiss, sous l'influence de champs magnétiques locaux intenses. L'agitation thermique détruit le ferromagnétisme au point de Curie. Il est normal que la taille des particules influe fortement sur la valeur de la température de Curie. Les particules de diamètre inférieur à 30 Å ne présentent plus de ferromagnétisme à température ordinaire. Michel, Chaudron et collaborateurs (28) (29) ont attribué à une cristallisation imparfaite du nickel l'allure non parabolique de certaines courbes $\sigma = f(T)$ et ils proposent de relier ces courbes à une répartition de taille des cristallites.

Malgré les restrictions précédentes, l'analyse thermomagnétique reste une méthode de choix pour suivre une réaction chimique. Avant de relier la force magnétique à un taux de réaction, il convient de vérifier l'inexistence de solutions solides ou phases intermédiaires définies et de tenir compte des effets de taille des particules.

II - MATIERES PREMIERES

A - Nickel

Le nickel est obtenu préalablement à chaque expérience par déshydratation et dissociation thermique du formiate dihydraté. Deux formiates, fournis par la "Société Normande de Produits Chimiques", ont été employés :

L'un, utilisé uniquement dans l'étude préalable chapitre III, conduit à un nickel de surface spécifique 25 m²/g.

L'autre, utilisé dans toutes les études cinétiques, conduit à un nickel de surface spécifique $8 \text{ m}^2/\text{g}$. La pureté de ce formiate explique, selon Bachelard (30), la faible surface spécifique ; l'analyse des impuretés donne les résultats suivants, en pourcentage pondéral par rapport au nickel métallique :

Co	Mg	Na	SiO ₂	Ca	Fe	Cu
nul	0,0047	0,0059	0,032	0,018	0,0058	0,0013

Etude thermomagnétique de la dissociation du formiate :

Nous avons tenté d'apporter une contribution aux nombreuses études cinétiques effectuées sur la dissociation du formiate (31) (32) (33) (30). Etant donné l'importante variation de masse qui accompagne la formation du nickel nous avons pu suivre simultanément la perte de poids et l'augmentation de force magnétique. Dans ces conditions il est possible de déterminer l'intensité de magnétisation du nickel formé, en fonction de l'avancement de la réaction pour différentes températures comprises entre 160° C et 204° C de 7 en 7° (figure 6) :

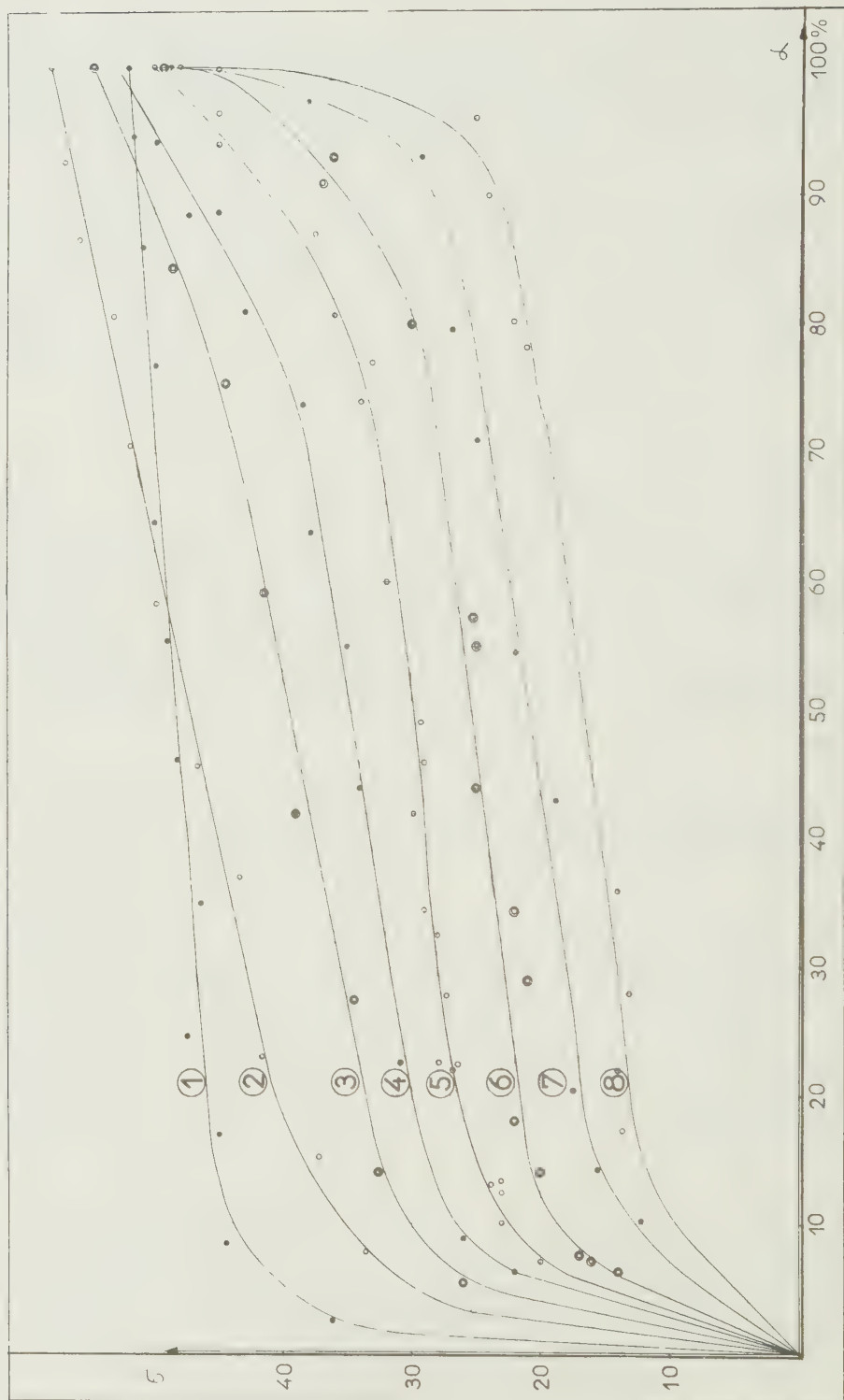
Le grossissement des cristallites de nickel est responsable de l'augmentation de l'intensité de magnétisation σ entre 0 et 10% .

Entre 10 et 80% σ garde une valeur constante mais celle-ci diminue avec la température. Nous interprétons ce fait comme une influence de la température sur l'importance du stade intermédiaire NiO proposé par Kornienko (33) et Bachelard (30). Pour les courbes (1) et (2) la transformation formiate-oxyde de nickel est plus lente que la transformation oxyde de nickel-nickel : à partir d'un taux de réaction de 10% , la magnétisation atteint sa valeur finale. Par contre pour les autres courbes, la quantité de nickel calculée en négligeant le stade intermédiaire NiO est trop élevée, par conséquent la valeur de σ est trop faible.

En fin de dissociation, la courbe thermomagnétique $\sigma = f(T)$ du nickel formé est la même quelle que soit la température de décomposition choisie.

Fig. 6.

Etude de l'intensité de magnétisation du nickel au cours de la dissociation
du formiate, pour différentes températures comprises entre
160° C (1) et 204° C (8) de 7 en 7° C



B - Réactifs gazeux

L'oxyde de carbone épuré est livré en tube métallique, de capacité 1 litre, sous pression maximale de 100 atmosphères. L'analyse du gaz, effectuée par le fournisseur, indique la composition suivante :

CO : 99,5 % - N₂ : 0,2 % - H₂ : 0,02 % - O₂ : 0,02 % - H₂O : 170 ppm.

L'oxyde de carbone est envoyé directement dans l'appareillage. Un circuit purificateur (acide pyrogallique, anhydride phosphorique, piège à air liquide), employé dans quelques expériences, ne modifie en rien les résultats.

L'argon Nertal, utilisé dans l'étude de la décomposition thermique du carbure (chapitre V) est fourni par la Société Air Liquide avec la fiche d'analyse suivante :

Argon : 99,99 % H₂O : 10 ppm

Un passage sur P₂O₅ protège de toute teneur anormalement élevée en vapeur d'eau.

CHAPITRE III

ETUDE GLOBALE DE L'ACTION DE CO SUR LE NICKEL ENTRE 200° ET 400° C

La carburation totale du nickel correspond à une prise de poids de 6,8 %. Le dépôt catalytique de carbone peut au contraire se poursuivre jusqu'à ce que la phase gazeuse ait atteint sa composition d'équilibre. La valeur et l'allure de la prise de poids d'un échantillon peuvent ainsi nous renseigner sur la réaction en cause, suivant le domaine de température.

Bahr H., Bahr T, sont pratiquement les seuls auteurs qui aient effectué une étude thermogravimétrique de l'action de CO sur le nickel. Ils ont noté de façon plus qualitative que quantitative les résultats suivants :

- Au-dessous de 270° C le métal se transforme exclusivement en carbure ;
- Au-dessus de cette température, jusqu'à 380° C - 420° C, de plus en plus de carbone libre est déposé. Le carbure Ni_3C simultanément formé jouerait le rôle de catalyseur et non le nickel.

Nous avons effectué une étude des gains de poids isothermes du nickel entre 230° et 410° C (34). Les résultats font l'objet de la figure 7. Le protocole expérimental est le suivant :

100 mg de nickel (surface spécifique de 25 m²/g) sont préparés à partir du formiate, préalablement à chaque expérience. La balance est réglée pour être en équilibre à la fin de la décomposition. Le nickel est alors porté à la

température de réaction désirée sans aucune remise à l'air et soumis à l'action de l'oxyde de carbone, sous une pression de $0,26 \cdot 10^5$ pascals soit 210 mm de Hg. Afin d'éviter une élévation brutale de la température du nickel, on introduit lentement l'oxyde de carbone jusqu'à une pression de quelques mm. Le temps zéro, c'est-à-dire le point de départ de l'enregistrement des prises de poids est défini dans toutes nos expériences par la fin de cette introduction partielle, le reste de l'oxyde de carbone étant ensuite injecté rapidement.

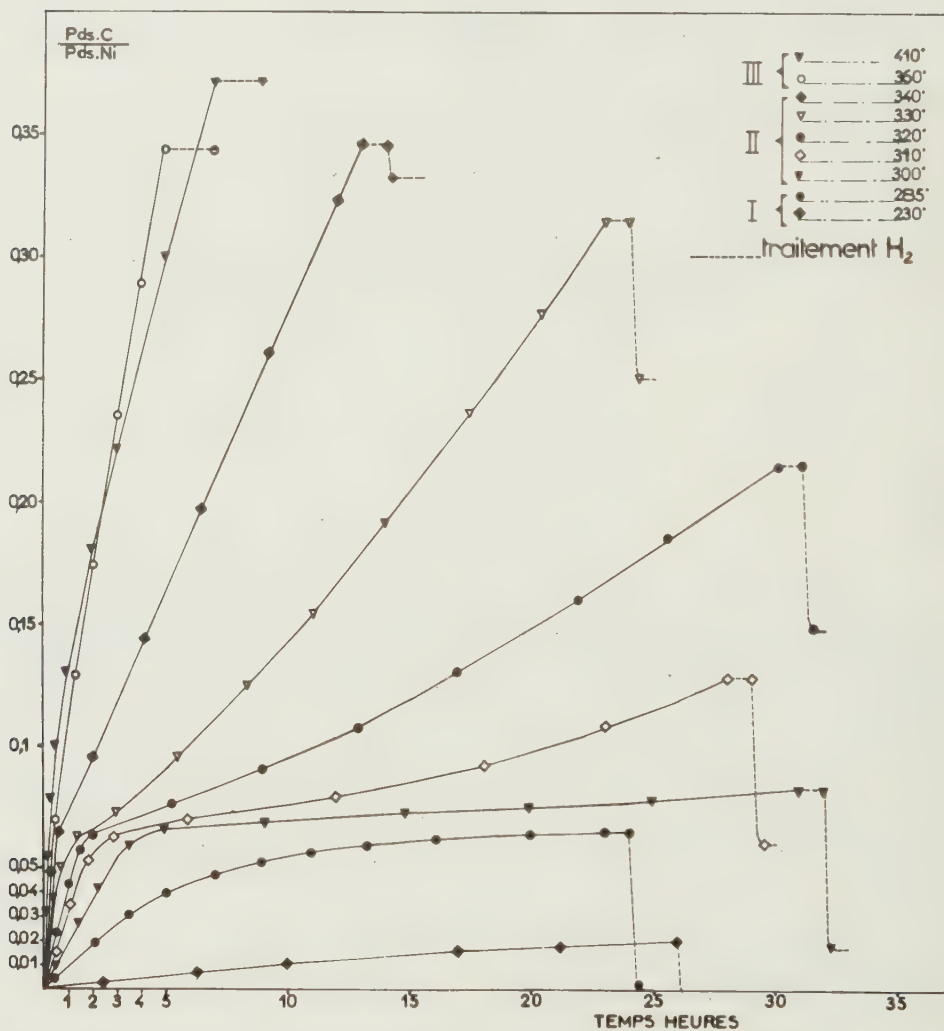


Fig. 7.

Gains de poids isothermes pour différentes températures entre 230° C et 410° C
En tirets : résultats des traitements hydrogène 270° C

On distingue trois domaines de température :

- Domaine I pour $T < 290^{\circ} \text{C}$: la prise de poids ne dépasse pas celle qui correspond à la formation du carbure (6,8 %).

Par réduction à l'hydrogène 270°C on retrouve le poids initial de l'échantillon.

- Domaine II pour $300^{\circ} < T \leq 330^{\circ} \text{C}$: la dismutation de l'oxyde de carbone se manifeste par un point d'inflexion au-delà de la formation de carbure.

- Domaine III pour $T > 340^{\circ} \text{C}$: la décomposition de CO conduit seulement au carbone libre. Aucune perte de poids n'est enregistrée à l'hydrogénation.

CONCLUSION :

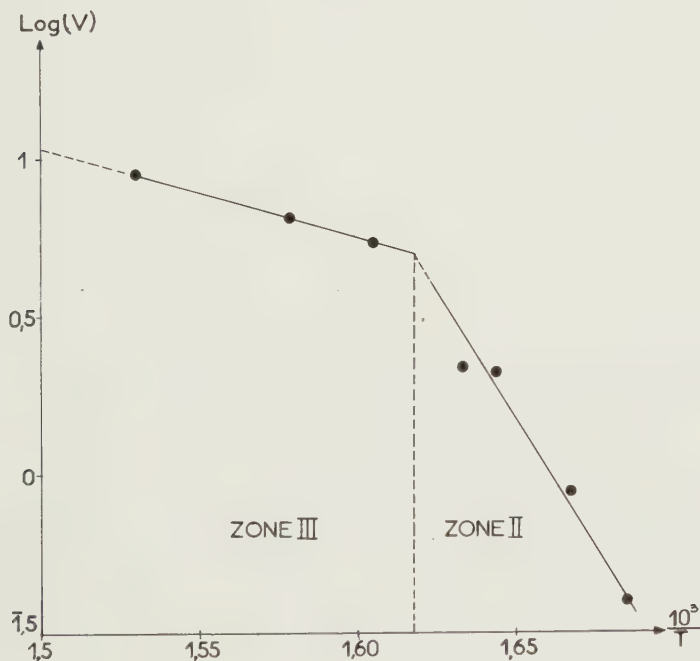


Fig. 8.

Différence d'énergie d'activation de la dissociation catalytique de CO dans les zones de température II et III

1/ La réaction de carburation peut être étudiée dans les domaines I et II.

2/ La décomposition catalytique de l'oxyde de carbone a lieu dans les domaines II et III mais nous notons d'ores et déjà qu'elle correspond à deux mécanismes distincts :

- . dans le domaine de coexistence du carbure, le dépôt de carbone prend une allure autoaccélératrice. Dans le domaine III la vitesse est constamment décroissante ;

- . une très grande différence d'énergie d'activation confirme la différence de mécanisme réactionnel pour ces deux domaines. Ceci est particulièrement bien mis en évidence sur la figure 8 qui représente le logarithme de la vitesse de dismutation en fonction de $\frac{1}{T}$ pour un avancement de la réaction de 10 % ; l'énergie d'activation est de 65 Kcal.mole⁻¹ environ entre 300° C et 340° C. Elle est seulement de l'ordre de 10 Kcal.mole⁻¹ au-delà.

CHAPITRE IV

CARBURATION DU NICKEL

I - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

A - Résultats des travaux antérieurs

Depuis les travaux de Meyer et Scheffer (35), le carbure de nickel se prépare généralement par action de l'oxyde de carbone sur le nickel entre 250° C et 300° C. C'est cette méthode qu'ont employée Bahr H. A. et Bahr T. (1), Schmidt (36), Tebboth (37), Nagakura (12), etc...

Mais beaucoup d'autres réactifs carbonés conduisent au même carbure :

- l'acétylène vers 250° C, d'après Schmidt (36),
- le benzène et le gaz d'éclairage entre 240° - 500° C, d'après Kolhaas-Meyer (38) (le carbure formé à haute température serait orthorombique mais ceci n'a jamais été confirmé),
- l'hexane normal vers 250° C, d'après Cimino Parravano (39).

Plus récemment de nombreux auteurs pensent, avec Galwey et Kemball (40), que la carburation serait le stade ultime de l'adsorption des hydrocarbures. Il y aurait successivement, en fonction de la température, adsorption associative puis dissociative et enfin rupture de toutes les liaisons C-H, C-C ou C-N ; on peut vérifier alors la carburation du nickel.

C'est ainsi que Selwood (41) étudie entre 0° et 130° C la chimisorption de l'éthylène sur un catalyseur nickel/silice par magnétochimie et analyse des produits d'hydrogénation. Il vérifie la succession des stades précédemment

cités : adsorption associative, puis dissociative du gaz adsorbé ; vers 130° C tout le nickel est converti en carbure de nickel non magnétique.

Kemball et Moss (42) étudient au spectromètre de masse, entre 158° et 226° C, la réaction de la méthylamine avec l'hydrogène, catalysée par des films de nickel. Ils montrent qu'il y a rupture catalytique de la liaison C-N. La formation de méthane, à partir des atomes de carbone adsorbés, est faible en raison de leur diffusion à l'intérieur du nickel et de la formation de carbure.

Kier (43) signale également la formation de carbure au cours de la catalyse d'hydrogénation de l'acétylène sur le nickel.

La carburation par l'oxyde de carbone s'intègre donc dans le cadre beaucoup plus vaste de l'action de la plupart des gaz carbonés sur le nickel. Le mécanisme de la réaction n'est autre que celui d'une diffusion de "carbone" provenant de radicaux adsorbés en surface.

La réaction $2 \text{CO} + 3 \text{Ni} \longrightarrow \text{Ni}_3\text{C} + \text{CO}_2$ implique :

- ① le transport du gaz à la surface des grains ;
- ② les processus superficiels comprenant :
 - adsorption des molécules gazeuses de CO à la surface du nickel
 - décomposition des molécules gazeuses d'oxyde de carbone
 - désorption du gaz carbonique formé ;
- ③ la diffusion dans le solide ;
- ④ la formation d'un composé défini : le carbure de nickel Ni_3C .

Ce sont les processus élémentaires des réactions mettant en jeu plusieurs solides du type :



De ces quatre processus, le plus lent détermine la cinétique de réaction. Ils font appel à des lois très différentes et c'est pourquoi nous pouvons déduire de notre étude cinétique des renseignements sur le mécanisme de la réaction, à condition que nos données expérimentales vérifient une et une seule de ces lois.

Notons qu'il est important de limiter autant que possible l'influence du processus ① c'est-à-dire de la diffusion du gaz à l'intérieur de la nacelle puis dans la masse même de la poudre à travers les espaces intergranulaires. Ce processus sans intérêt théorique est aisément identifiable par le fait qu'il varie peu avec la température. Le choix des conditions expérimentales est à ce sujet très important. C'est ainsi que le nickel est réparti dans la nacelle sans tassement et il est protégé de toute projection par un simple tampon de laine de quartz. Dans ces conditions nous verrons (par étude de la carburation sur des masses très différentes de nickel) que le coefficient de diffusion du gaz dans la poudre, s'il garde une valeur finie, n'affecte pas le caractère cinétique de la réaction.

Notons d'autre part l'importance du processus ③ dans les réactions du type : $\text{S}_1 + \text{gaz} \longrightarrow \text{S}_2$ dont l'exemple le plus fréquent est certainement l'oxydation des métaux. Après formation d'une couche superficielle de solide

S₂ d'épaisseur suffisante, la diffusion nécessaire des espèces réagissantes constitue fréquemment le processus le plus lent. Mais lorsque le volume molaire de S₂ est inférieur au volume molaire équivalent du solide de départ, l'éventualité de fissurations peut masquer le phénomène diffusionnel en phase solide.

Pour que la diffusion en phase solide soit susceptible de déterminer la cinétique, il faut que le rapport :

$$\frac{\text{volume de S}_2 \text{ formé}}{\text{volume de S}_1 \text{ qui lui a donné naissance}} \text{ soit supérieur à 1.}$$

Dans l'oxydation des métaux, cette condition constitue la règle de Pilling et Bedworth (44).

Pour la réaction de carburation du nickel le rapport précédemment défini, appelé coefficient d'expansion Δ , est :

$$\Delta = \frac{M_{Ni_3C}}{d_{Ni_3C}} \bigg/ 3 \frac{M_{Ni}}{d_{Ni}} = 1,19 \quad (1_{IV})$$

En l'absence de données cinétiques sur la carburation du nickel, il est intéressant de tenir compte des résultats obtenus sur le fer par Bashirov et collaborateurs (20) : le taux de réaction à l'interface Fe/Fe₂C est supposé beaucoup plus grand que le taux de réaction sur la surface du Fer initial, ce qui implique dans les premiers instants une allure autocatalytique. La vitesse maximum est atteinte lorsque la couche unimoléculaire est établie, c'est-à-dire pour un taux de réaction de 35 % (nous précisons que la substance solide initiale est poreuse avec une très grande surface spécifique "interne"). Ensuite, la vitesse de diffusion est beaucoup plus faible que les vitesses des réactions chimiques (adsorption, et réaction d'interface solide/solide).

Les données expérimentales vérifient la relation topochimique :

$$\text{Log } \frac{1}{1-C} = k t^n \quad (2_{IV})$$

n varie de 1,5 à 2 dans la période initiale

n = 1/2 dans le domaine de diffusion. La loi s'écrit alors :

$$\text{Log } \frac{1}{1-C} = k \sqrt{t} \quad (3_{IV})$$

Par réaction de ¹⁴CO, au-delà de la formation d'une couche superficielle de carbure de nickel, et par hydrogénation ultérieure des deux carbures, les auteurs précisent que le carbone diffuse à partir de l'oxyde de carbone mais surtout à partir du carbure Fe₂C préalablement formé en surface (45).

B - Résultats expérimentaux

1 - Protocole expérimental -

L'étude cinétique de la carburation du nickel dans les domaines de température I et II, entre 180° et 330° C, a été effectuée sur 300 mg de nickel obtenus à partir de 970 mg de formiate dihydraté préalablement à chaque

expérience.

La prise de poids, correspondant à la transformation en carbure Ni_3C , est de 20,4 mg. Le taux de réaction C se calcule en pratique par le rapport de la prise de poids au temps t (M) et de la prise de poids finale ($M_f = 20,4$)

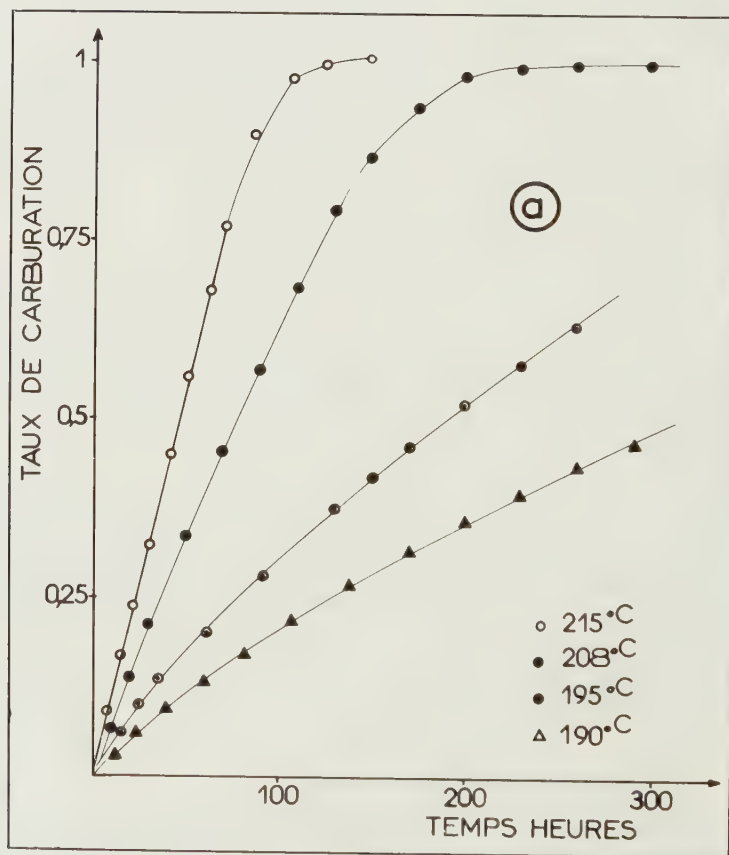
$$C = \frac{M}{M_f} = \frac{M}{20,4} \quad (4_{IV})$$

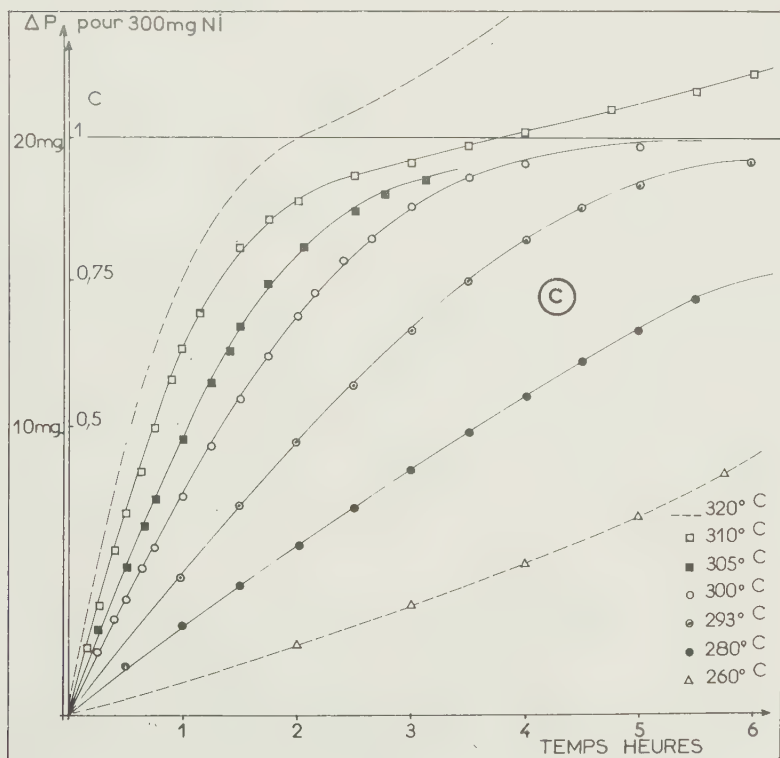
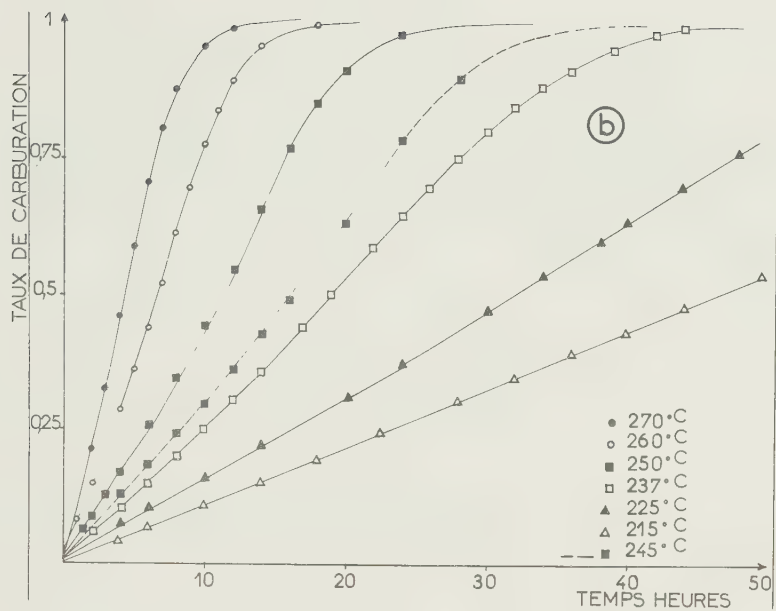
Fig. 9. (a) (b) (c)

Etude de la carburation du nickel entre 195° C et 330° C : Distinction de trois domaines cinétiques (a) (b) (c)

(b) : La courbe ■---■ 245° C est obtenue pour $P_{\text{CO}} = 200$ mm Hg - $P_{\text{CO}_2} = 100$ mm Hg

(c) : Les prises de poids à 310° C et 320° C sont poursuivies au-delà de la carburation totale - La courbe Δ --- Δ 260° C domaine (b) se distingue très nettement des autres courbes.





Appréciation des erreurs :

M est connu au $\frac{1}{10}$ mg près (sensibilité de la balance).

Par contre la fin de la carburation est difficile à préciser, particulièrement dans le domaine II où elle est seulement marquée par un point d'inflexion. La valeur théorique de 20,4 est calculée d'après le poids de nickel utilisé. Ce poids lui-même peut être entaché d'une certaine erreur. Nous évaluons à $\frac{1}{2}$ mg l'erreur maximum sur M_f

$$\frac{\Delta C}{C} \leq \frac{1}{10M} + \frac{1}{2.20,4} \quad (5_{IV})$$

$$\Delta C \leq \frac{1}{200} + \frac{C}{40} \quad (6_{IV})$$

L'erreur sur le taux de réaction devient importante en fin de réaction lorsque C tend vers l'unité. Les calculs cinétiques ne sont pas effectués au-delà de 93 % de la réaction.

Entre 180° et 330° C l'hydrogénation et les mesures magnétiques vérifient la formation du carbure Ni_3C . La prise de poids finale est d'ailleurs toujours de 20,4 mg. Il faut pour l'atteindre moins d'une heure à 330° C et plus de 150 heures à 208° C. Seul le principe de l'enregistrement continu et les larges possibilités dans les vitesses de déroulement du papier enregistreur permettent une étude aussi précise sur l'ensemble de ce domaine.

Dans cet intervalle de température, la formation éventuelle de nickel carbonyle peut être écartée. Ce composé est généralement obtenu en faisant passer un courant d'oxyde de carbone sur du nickel chauffé à 60° C et le nickel carbonyle se décompose en nickel au-dessus de 150° C (45bis). Nous avons d'ailleurs observé, sous pression d'oxyde de carbone, qu'une baisse brutale de la température du nickel en dessous de 100° C s'accompagne d'une perte de poids attribuée à la formation de $Ni(CO)_4$. En conséquence le nickel est mis en température avant l'introduction de CO et ce gaz est éliminé par pompage dès que la température diminue au-dessous de 150° C.

Les études cinétiques sont réalisées sous pression d'oxyde de carbone de 210 mm Hg soit $0,26.10^5$ pascals. Les courbes représentant les taux de carburation C en fonction du temps sont tracées figure 9 (a) (b) (c). Leurs formes justifient la considération de trois domaines de température (a) (b) (c) :

- $T < 215^\circ \text{ C}$ figure 9 (a) : vitesse constamment décroissante
- $220^\circ < T < 280^\circ \text{ C}$ figure 9 (b) : allure autocatalytique
- $280^\circ < T < 330^\circ \text{ C}$ figure 9 (c) : vitesse constamment décroissante

Notre étude consistera à étudier en fonction de la température l'importance respective des mécanismes élémentaires de la carburation.

2 - Diffusion : Processus (3) -

Quelques observations sur les courbes figure 9 permettent de penser que la diffusion ne limite en aucun cas la cinétique de réaction :

Dans le domaine (b) la vitesse est légèrement croissante sur plus de 60 % de la réaction ce qui est incompatible avec un phénomène de diffusion.

Dans les domaines (a) et (c) la vitesse décroît régulièrement. Nous n'observons pas l'aspect caractéristique des réactions de diffusion. Mais étant donné la surface spécifique du nickel, la réalisation d'une monocouche superficielle ne représenterait qu'une très faible partie de la réaction totale (1 % d'après un calcul rapide). Le stade de diffusion pourrait prendre place dès les premiers instants. Pour confirmer ces premières conclusions, nous avons cherché à appliquer à nos données expérimentales des domaines (a) et (c) les principales relations spécifiques des lois diffusionnelles.

a/ Diffusion seule régulatrice.

La vitesse de réaction est sous la dépendance des deux lois de Fick :

$$J = -D \frac{dc}{dr} \quad (7_{IV})$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc}{dr} \right) \quad (8_{IV})$$

J : flux diffusant

D : coefficient de diffusion en cm^2/s

c : concentration en nombre de molécules de l'entité diffusante par cm^3

$\alpha /$ En régime permanent $\frac{dc}{dt} = 0$

D'après (8_{IV}), C est de la forme $\frac{A}{r} + B$

On exprime alors le flux diffusant entre la surface extérieure (rayon r_1 concentration c_1) et l'interface réactionnelle (rayon r_2 concentration c_2).

Pour n grains, ce flux représente la vitesse de réaction (46) :

$$V = 4\pi n k_D \frac{1}{\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}} \quad \text{avec } k_D = D(c_2 - c_1) \quad (9_{IV})$$

D'autre part V s'exprime par le nombre de molécules de S_1 disparaissant par seconde.

$$V = -\frac{dN}{dt} = N_0 \frac{dC}{dt} \quad (10_{IV})$$

C est le taux de réaction soit : $\frac{N_0 - N}{N_0}$

Enfin on peut exprimer r_1 et r_2 en fonction du rayon initial r_0 et du

taux C. Deux cas se présentent :

- en négligeant le coefficient d'expansion

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= r_0 \\ r_2 &= r_0 (1 - C)^{1/3} \end{aligned} \right\} \quad (11_{IV})$$

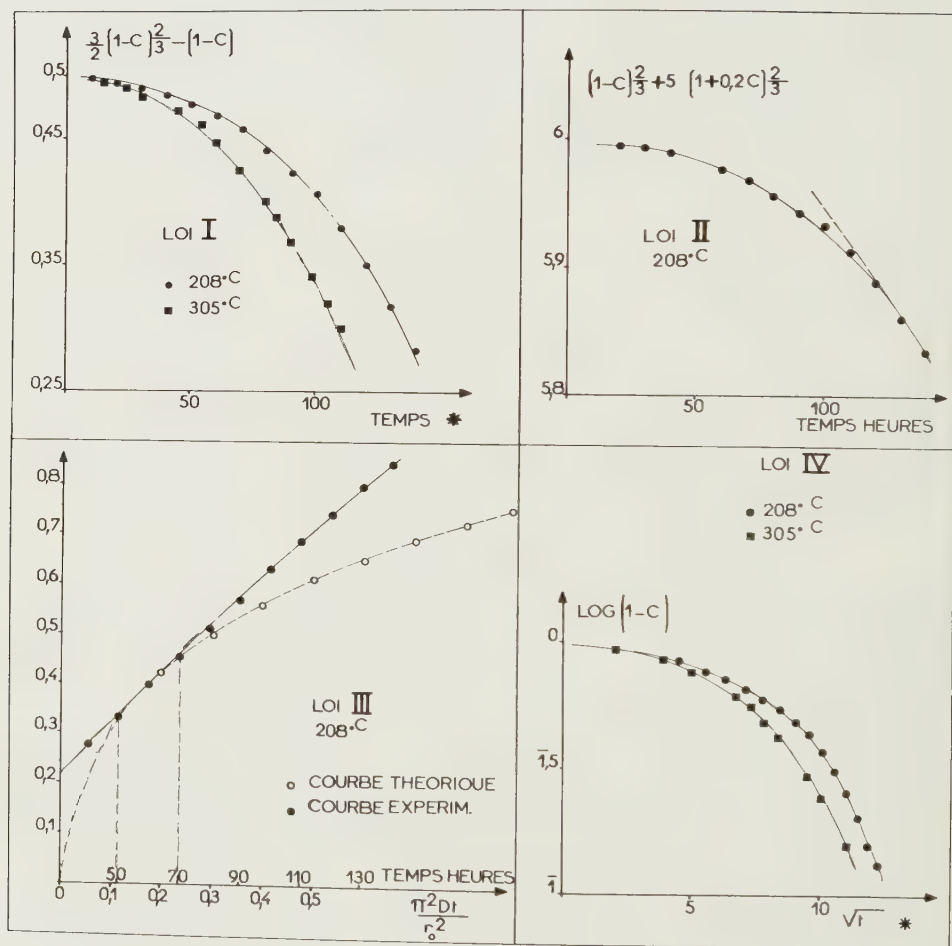


Fig. 10.

Essais d'application des lois cinétiques I II III IV caractéristiques des processus diffusionnels :

* } à 208° C domaine (a) : abscisse en heures ou heures^{1/2}
 * } à 305° C domaine (c) : abscisse en min. ou min.^{1/2}

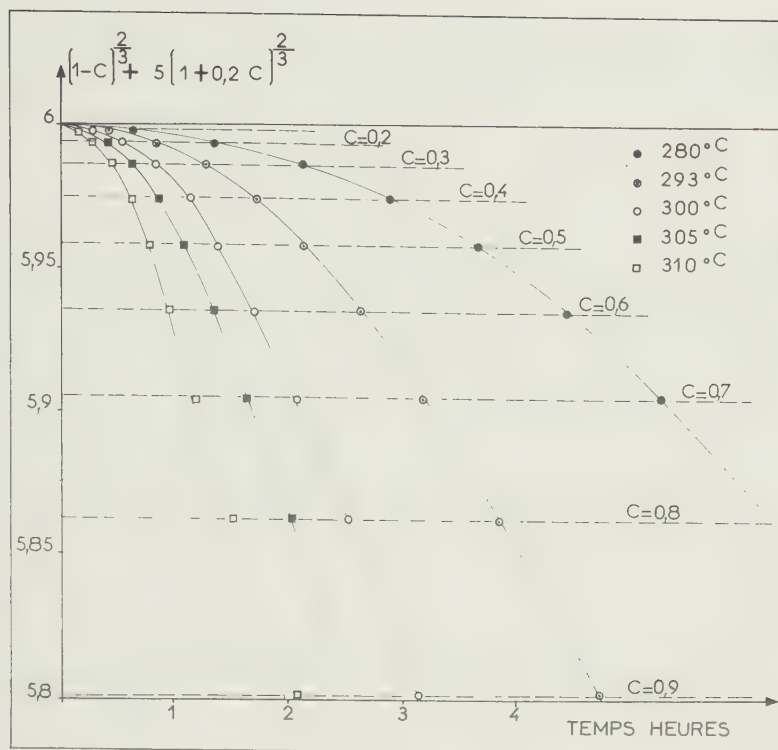


Fig. 10 bis.

Non validité de la loi de Valensi

Dans ce cas l'expression (9_{IV}) s'écrit à l'aide de (10_{IV}) et (11_{IV})

$$\frac{dt}{dC} = \frac{1}{K_I} - \frac{1}{K_I (1-C)^{1/3}} \quad (12_{IV})$$

Par intégration, on obtient la loi cinétique I :

LOI I $\frac{3}{2} (1-C)^{2/3} - (1-C) = -K_I t + \frac{1}{2}$ (13_{IV})

On vérifie aisément que $K_I = \frac{3M}{dr_0^2} k_D$, $\frac{M}{d}$ étant le volume moléculaire du solide de départ S_1 .

- en tenant compte du coefficient d'expansion

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= r_0 [1 + C (\Delta - 1)]^{1/3} \\ r_2 &= r_0 (1 - C)^{1/3} \end{aligned} \right\} \quad (14_{IV})$$

Une intégration analogue au cas précédent fournit l'équation de Valensi (47) :

$$\text{LOI II} \quad \boxed{(1 - C)^{\frac{2}{3}} + \frac{1}{\Delta - 1} \left[1 + C (\Delta - 1) \right]^{\frac{2}{3}} = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - K_{II} t} \quad (15_{IV})$$

$$\text{avec } K_{II} = \frac{2 M}{d r_0^2} \cdot k_D$$

Pour la carburation à 208° C dans le domaine de température (a), ces deux lois I et II ne sont pas vérifiées par nos données expérimentales (figure 10 ; abscisse en heures).

Pour la carburation à 305° C dans le domaine de température (c), la loi I ne représente pas valablement les résultats (figure 10 ; abscisse en minutes).

La loi de Valensi II a été appliquée sur l'ensemble des courbes de carburation du domaine (c) 280° - 310° C. En effet, d'après Faucher (10), elle devrait rendre compte des données expérimentales dans cet intervalle de température. La figure 10bis montre que la loi de Valensi n'est pas vérifiée sur l'ensemble de la réaction. Les courbes peuvent être assimilées à des droites au-delà de 70 % seulement ! ..

$\beta/$ En régime variable $\frac{dc}{dt} \neq 0$

Une solution mathématique des équations de Fick permet d'obtenir le rapport des masses diffusantes au temps t et au temps ∞ , c'est-à-dire le taux de réaction C (48).

$$\text{LOI III} \quad \boxed{C = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp - \frac{\pi^2 D t n^2}{r_0^2}} \quad (16_{IV})$$

n est ici un nombre entier positif supérieur à 1. Les autres notations gardent les précédentes significations. La courbe théorique représentant la loi III est tracée (figure 10) d'après les données de Nguyen-Ghy (49). Pour la comparer à nos données expérimentales de carburation (à 208° C par exemple) nous faisons coïncider deux points de même ordonnée soit C = 0,333 et C = 0,454 ce qui détermine l'échelle de temps. En poursuivant la courbe expérimentale avec cette échelle de temps nous vérifions que la coïncidence est mauvaise.

b/ Diffusion et réaction d'interfaces.

Une équation simple a été établie par R.E. Marco (50)

$$\text{LOI IV} \quad \boxed{\text{Ln} (1 - C) = K_{IV} \sqrt{t}} \quad (17_{IV})$$

K contiendrait le coefficient de diffusion D et serait proportionnel à la surface spécifique.

C'en'est autre que l'équation topochemique (3_{IV}) en stade de diffusion employée

par Bashirov (20) pour présenter la carburation du fer.
 La figure 10 montre qu'elle n'est pas valable sur l'ensemble des réactions 208° 305° prises comme exemples.

c/ Conclusion :

La vitesse de carburation du nickel dans nos conditions expérimentales ne semble pas déterminée par les phénomènes de diffusion en phase solide. Ce fait constituerait un nouvel exemple d'exception à la règle de Pillinget Bedworth puisque le coefficient d'expansion de la réaction de carburation est supérieur à 1 (1_{IV}).

3 - Réaction : Processus (4) -

a/ Lois cinétiques.

Les lois de formation et grossissement des noyaux de la nouvelle phase S₂ dans le solide S₁ peuvent rendre compte des données cinétiques. L'absence, à toute température, d'une période d'induction implique une réaction superficielle rapide.

Deux cas vont se présenter dans notre étude.

α/ Vitesse constamment décroissante :

Au-delà de la nucléation superficielle, la cinétique est ensuite déterminée par la progression à vitesse constante de l'interface constituée, de la périphérie au coeur du grain (51). Cette loi s'applique à la plupart des réactions du type :



lorsque le phénomène de diffusion n'est pas le processus le plus lent.

On l'obtient généralement en écrivant que la vitesse est proportionnelle à l'aire de l'interface rayon r₂ (52)

$$\text{Pour } n \text{ grains : } V = k \, 4 \, \pi \, n \, r_2^2 \qquad (18_{IV})$$

k est le nombre de molécules de S₁ disparaissant par seconde et par cm².

On exprime V par (9_{IV}) et r₂ à l'aide de (11_{IV}) ou (14_{IV}) et on obtient :

$$\frac{dC}{dt} = A \, (1 - C)^{2/3} \qquad (19_{IV})$$

2/3 est l'ordre de la réaction.

On vérifie aisément que $A = \frac{3}{dr_0} k$, $\frac{M}{d}$ volume moléculaire de S_1 .

L'expression (19_{IV}) s'intègre et donne la loi cinétique V :

$$\text{LOI V} \quad \boxed{1 - (1 - C)^{1/3} = \frac{A}{3} t = K_V t} \quad (20_{IV})$$

β / Allure autocatalytique :

Au-delà de la nucléation superficielle on peut concevoir l'allure autocatalytique comme une formation accélérée de noyaux par mécanisme de chaîne (53). Au cours du grossissement de ces noyaux additionnels, la possibilité d'interférence explique l'observation d'un maximum de vitesse.

En exprimant le nombre de noyaux présents à chaque instant et en écrivant que la vitesse est proportionnelle à ce nombre, on obtient la loi cinétique de Prout-Tompkins (54)

$$\frac{dC}{dt} = K C (1 - C) \quad (21_{IV})$$

$$\text{LOI VI} \quad \boxed{\text{Log} \frac{C}{1 - C} = K_{VI} t + \text{constante}} \quad (22_{IV})$$

γ / Loi d'Arrhénius.

Toutes les constantes de vitesse varient avec la température selon la loi d'Arrhénius.

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (23_{IV})$$

K_0 est le facteur de fréquence.

R est la constante des gaz parfaits : $1,986 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$.

E est l'énergie d'activation.

En logarithmes décimaux :

$$\text{Log } K = \text{Log } K_0 - \frac{E}{4,5747 T} \quad (24_{IV})$$

La pente des droites représentant $\text{Log } K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne E en cal.mole^{-1} .

b/ Tableau des données expérimentales.

Les résultats cinétiques obtenus à partir des courbes des figures 9 sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous et illustrés par les figures 11 et 12.

TABLEAU I

Domaine de Température	(a) T < 215° C	T = 215° C	(b) 215° < T < 280° C	T = 280° C	(c) 280° < T ≤ 310° C
Allure des courbes C = f(t)	Vitesse décroissante Fig. 9a	Vitesse constante Fig. 9a	Vitesse légèrement croissante sur près de 60 % de réaction Fig. 9b	Vitesse constante Fig. 9c	Vitesse décroissante Fig. 9c
Loi cinétique observée	Loi d'interface V Fig. 11a	Ordre nul par rapport au nickel $\frac{dC}{dt} = K_{215}$	Loi Prout. Tompkins (VI) Fig. 11b	Ordre nul par rapport au nickel $\frac{dC}{dt} = K_{280}$	Loi d'ordre $\frac{2}{3}$ (V) * * * Fig. 11c
Energie d'activation	De l'ordre de 40 Kcal.mole ⁻¹ *		22 Kcal.mole ⁻¹ ± 2 Fig. 12b		35 Kcal.mole ⁻¹ ± 5 Fig. 12c
Expression des constantes de vitesses		$K_{215} = 10^{-2}$	$K_{VI} = 1,4 \cdot 10^8 \exp$ $-\frac{22000}{RT}$	$K_{280} = 14 \cdot 10^{-2}$	$K_V = 5,7 \cdot 10^{11} \exp$ $-\frac{35000}{RT}$

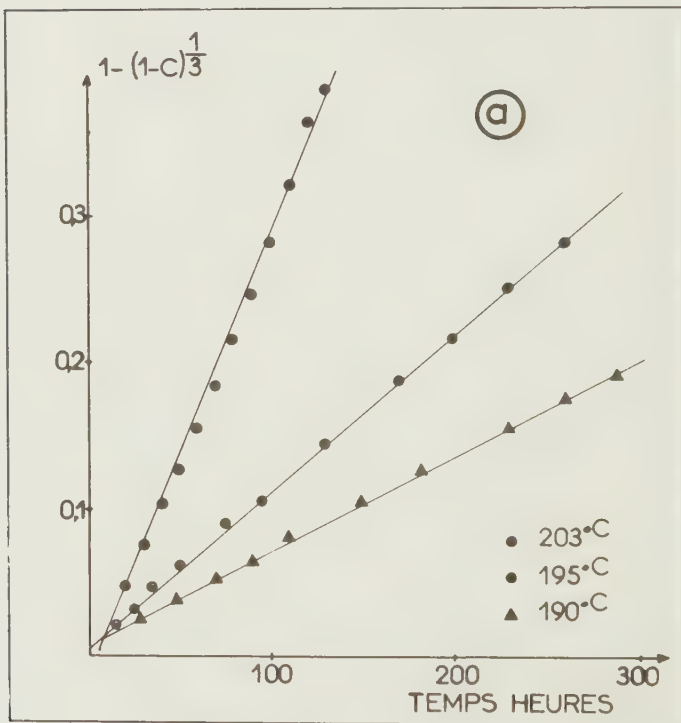
Commentaires du tableau :

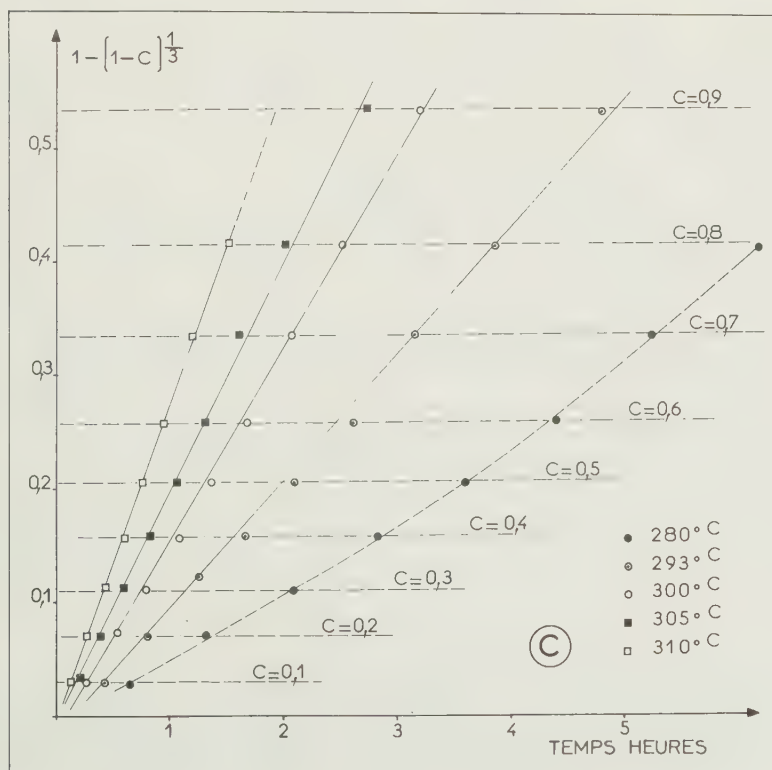
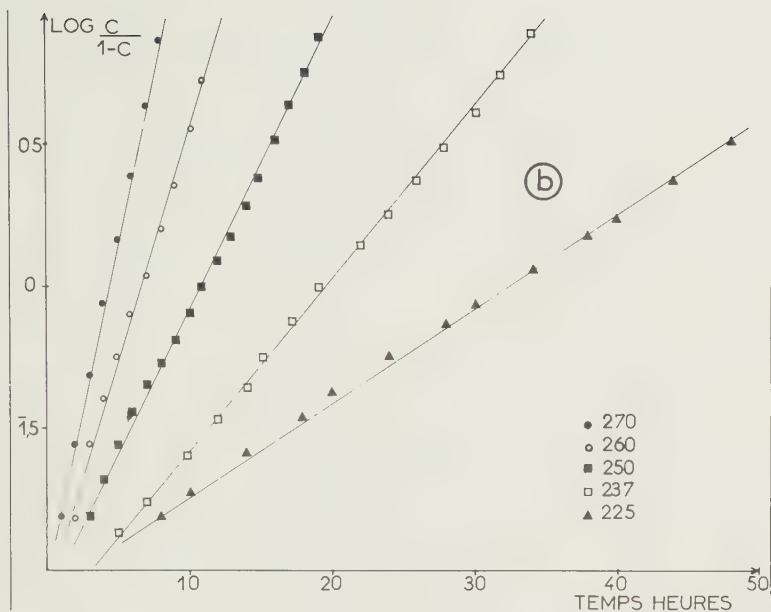
* Etant donné la lenteur des réactions dans ce domaine nous n'avons effectué que 3 essais. Le petit nombre d'expériences, allié à l'imprécision de nos températures, ne nous permet pas de donner une énergie d'activation précise.

* * Il est intéressant de comparer la figure 11 (c) avec la figure 10 bis pour laquelle les calculs de la loi de Valensi ont été effectués sur les mêmes points expérimentaux : la non validité de la loi de Valensi paraît très nette. La courbe en tirets montre que la loi d'ordre 2/3 n'est plus valable à 280° C.

Fig. 11. (a) (b) (c)

Lois cinétiques vérifiées par les données expérimentales de carburation
suivant le domaine de température : (a) loi d'ordre 2/3
(b) loi de Prout-Tompkins
(c) loi d'ordre 2/3





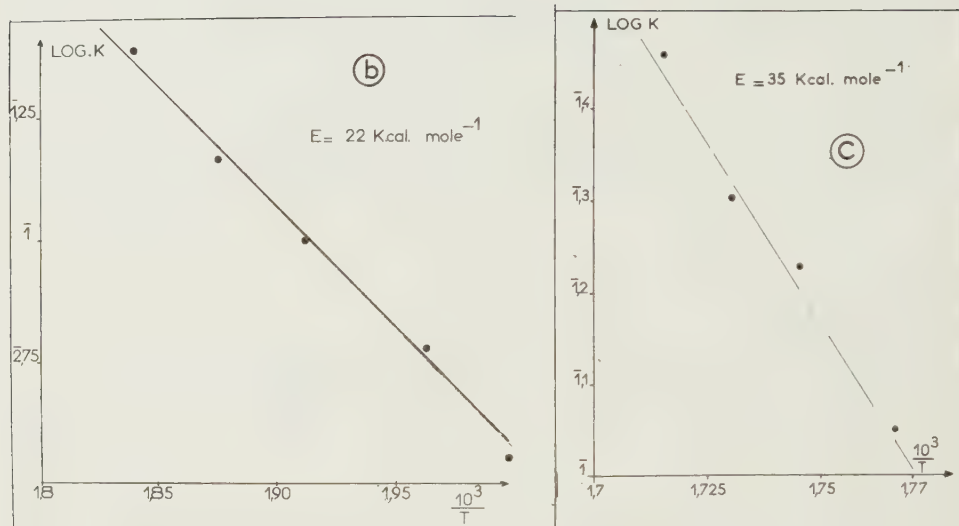


Fig. 12. (b) (c)

Détermination des énergies d'activation dans les domaines de carburation (b) et (c)

c/ Interprétation des résultats.

La loi d'interface représente très bien la carburation aux basses températures domaine (a).

La loi de Prout Tompkins est plus représentative au-dessus de 215°C . Dans ce domaine (b), le mécanisme de formation de noyaux limite le déplacement de l'interface et détermine la cinétique. Une diminution importante de l'énergie d'activation traduit le changement de mécanisme. Ce domaine (b) illustre en cinétique le caractère autocatalytique de la réaction :



La formation de nouveaux noyaux est plus rapide et plus facile à la limite des phases $\text{Ni}_3\text{C}/\text{Ni}$ que sur le nickel de départ. La germination peut être également favorisée par les failles et cassures provoquées par la formation du carbure Ni_3C .

Le retour à une loi de vitesse décroissante dans le domaine (c) semble par contre plus difficile à concevoir et à interpréter en faisant appel au processus de réaction (4) comme unique régulateur de la cinétique. Nous pensons que, dans ce domaine, il convient de tenir compte également des processus superficiels (2). C'est ce que nous précisons paragraphe 4. Par ailleurs nous

vérifions magnétiquement que la carburation devient incomplète au-dessus de 310°C . C'est pourquoi les calculs cinétiques sont effectués seulement entre 280° et 310°C .

4 - Processus superficiels ② -

Il s'agit de l'adsorption de l'oxyde de carbone et de la désorption du gaz carbonique formé.

a/ Nous vérifions en premier lieu que le gaz carbonique ne joue en aucun cas le rôle d'inhibiteur de la carburation. En effet :

- l'introduction de gaz carbonique mélangé à l'oxyde de carbone à l'instant initial ne modifie en rien les caractères cinétiques de la carburation. C'est ainsi qu'à 245°C la courbe obtenue pour les conditions initiales $P_{\text{CO}_2} = 100\text{ mm Hg}$, $P_{\text{CO}} = 200\text{ mm Hg}$ (représentée figure 9 (b) en tirets) s'intègre parfaitement dans le cadre des autres courbes obtenues en absence de gaz carbonique à l'instant initial ;

- toute réaction effectuée en présence de piège à azote liquide (où la tension de vapeur du gaz carbonique est inférieure à 10^{-8} mm Hg) est absolument identique à celle effectuée en absence de piège.

b/ Afin d'étudier l'influence de l'adsorption de CO sur la cinétique nous avons effectué une étude de la carburation, en fonction de la pression d'oxyde de carbone. Elle nous conduit aux résultats suivants :

- A 250°C l'ordre est apparemment nul par rapport à l'oxyde de carbone entre 10 et 210 mm Hg. Non seulement les courbes obtenues pour ces pressions extrêmes sont identiques mais de plus aucun point singulier ne se produit lorsqu'on passe en cours de carburation de 10 à 210 mm Hg. (En-dessous d'une pression initiale de 5 mm Hg, le poids de carbone ne serait pas suffisant pour carburer 300 mg de nickel. C'est pourquoi l'étude est effectuée entre 10 et 210 mm Hg. Aux basses pressions il est évident que la carburation n'a pas lieu sous pression constante.)

- A 295°C , domaine (c), l'ordre est également nul entre 25 et 210 mm Hg, aux erreurs expérimentales près. Mais en-dessous de 25 mm, les courbes de prise de poids changent d'aspect comme le montre la figure 13. Nous vérifions pour les pressions initiales 22, 4, 16 et 10 mm qu'il n'y a plus de point d'inflexion pour le taux de 6,8 % et que l'oxyde de carbone ne carbure plus le nickel. Le dépôt de carbone libre présente alors un ordre par rapport à CO.

L'explication que nous proposons est la suivante :

L'adsorption, acte initial de la carburation, détermine la concentration superficielle en carbone adsorbé qui diffuse ensuite à l'intérieur de la masse. Tant que cette concentration est suffisante pour que la vitesse de carburation reste supérieure à celle de décomposition du carbure, la cinétique est apparemment indépendante de la phase gazeuse.

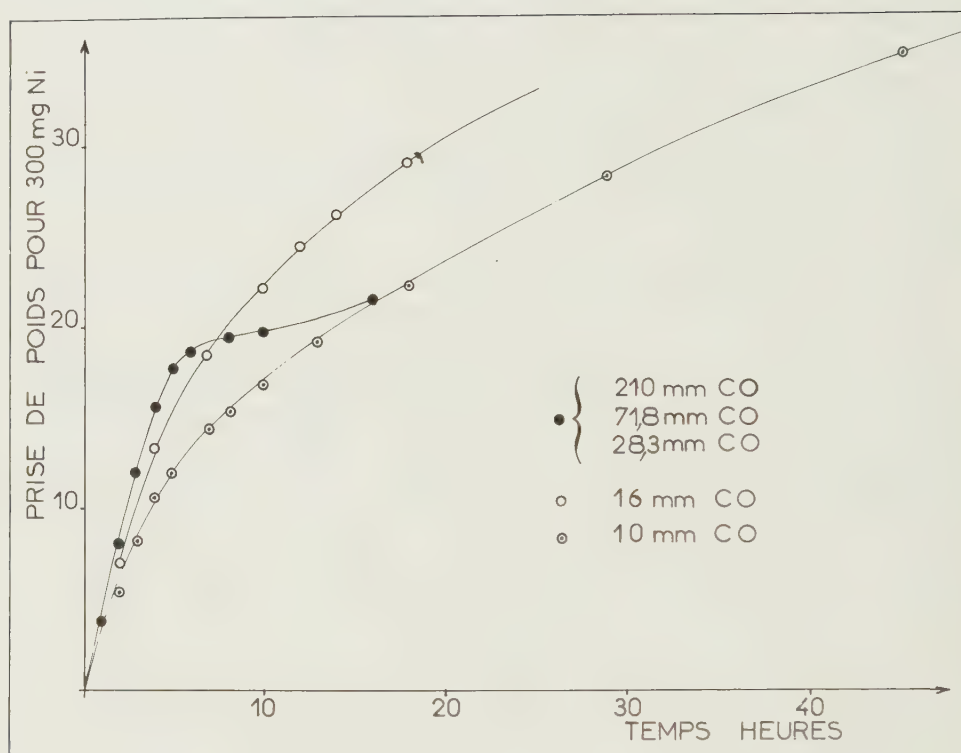


Fig. 13.

Etude à 295° C de l'influence de la pression d'oxyde de carbone

Lorsque cette condition n'est plus réalisée, nous observons la formation de carbone libre et l'ordre par rapport à CO n'est pas nul : c'est ce qui a lieu au-delà de 290° C pour les pressions d'oxyde de carbone inférieures à 25 mm Hg et au-delà de 330° C pour les pressions plus élevées (210 mm Hg).

Entre 290° et 330° C, domaine (c); il est possible d'attribuer à l'adsorption de CO et à la concentration superficielle en carbone adsorbé, une influence sur la vitesse de carburation. Ceci serait susceptible d'expliquer le retour à une loi de vitesse constamment décroissante que l'ordre $\frac{2}{3}$ par rapport au nickel représente valablement. *

La complexité du phénomène de carburation est particulièrement grande dans le domaine (c) où il faut probablement tenir compte simultanément de

* Nous avions préalablement admis une cinétique d'ordre 1 dans ce domaine de température (34) mais la précision des mesures était nettement moins bonne.

trois processus :

adsorption de CO, formation de carbone superficiel,
réaction du nickel avec le carbone,
décomposition du carbure Ni_3C .

5 - Influence de la surface spécifique du nickel -

Toutes les données que nous avons fournies jusqu'à présent sont valables pour le nickel ex formiate obtenu dans les conditions indiquées. Sa surface spécifique, avant traitement à l'oxyde de carbone, est de $8 \text{ m}^2/\text{g}$.

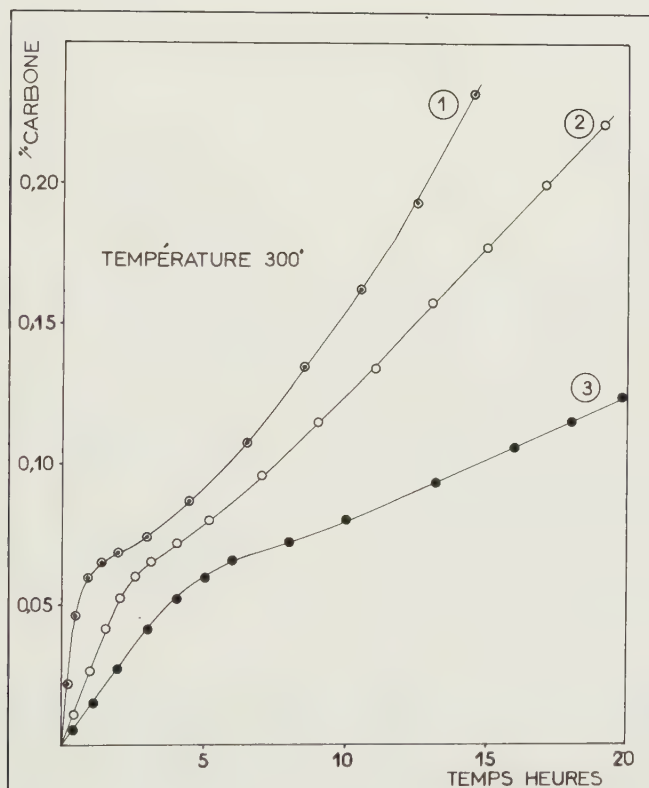


Fig. 14.

Etude de la carburation en fonction des conditions de formation
du nickel à partir de l'oxyde de nickel $200 \text{ m}^2/\text{g}$:

- I Réduction par CO (210 mm Hg - 250°C)
- II Réduction par H_2 (100 mm Hg - 250°C)
- III Réduction par H_2 (100 mm Hg - 300°C)

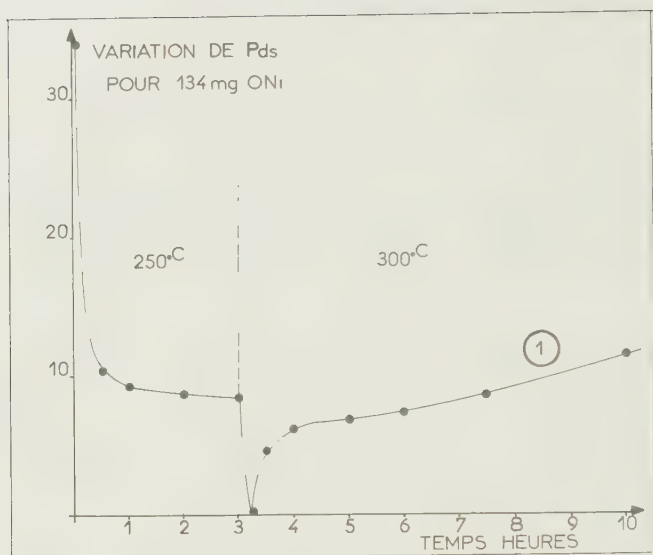


Fig. 15.

La réduction de l'oxyde de nickel par CO précède
la carburation du nickel obtenu

Bernier (55) a remarqué l'importance de l'état cristallin dans la carburation et vérifie qu'en dispersant le nickel par de la thorine (42 %) il permet l'apparition de carbure à 170° C alors que le nickel pur ne se carbure pas à cette température même après traitement de 15 jours.

Nous n'avons pas entrepris une étude systématique en fonction de la surface spécifique mais les quelques résultats suivants montrent l'importance de cette donnée.

a - Le nickel obtenu par réduction d'oxyde de nickel de surface spécifique 4 m²/g ne présente aucune réaction sensible vis-à-vis de l'oxyde de carbone même après 50 heures, quelle que soit la température. (La réduction de cet oxyde de nickel était effectuée en 10 h environ par H₂ à 350° C ou par CO à 425° C).

b - Au contraire les produits de la réduction d'un oxyde de nickel de surface spécifique 200 m²/g par CO à 250° C, H₂ à 250° C ou H₂ à 300° C se carburent très bien par l'oxyde de carbone mais avec des vitesses différentes (figure 14).

Si on admet que la vitesse de réaction est directement fonction de la surface spécifique, les nickel obtenus par réduction à basse température sont plus divisés. La réduction par CO fournit le nickel le moins fritté ; dans ce dernier cas, la perte de poids relative à la réduction 250° C, puis 300° C, précède la prise de poids de la carburation. La distinction entre ces deux réactions est

difficile à réaliser (figure 15).

En conclusion l'adsorption dissociative de CO et par suite la carburation du nickel ou la formation de carbone libre dépendent de la surface spécifique de l'échantillon utilisé. Etant donné l'influence de la décomposition du carbure métastable, la mise en oeuvre de réactif solide divisé est nécessaire quand on désire étudier les réactions de CO sur le nickel. En outre la température qui limite le domaine d'observation du carbure dépend de la surface spécifique.

II - ETUDE THERMOMAGNETIQUE

A - Etude magnétique de la carburation

Nos courbes thermogravimétriques ont toujours été interprétées par la formation directe de carbure. Aucun point singulier ne justifie l'hypothèse d'une réaction en plusieurs stades. Nous avons admis la formation d'une interface $\text{Ni}_3\text{C}/\text{Ni}$ et la progression de cette interface.

Certains auteurs ont pensé que la carburation évolue en deux stades distincts (55), (56) :

- le premier stade serait une pénétration de carbone dans le nickel cubique jusqu'à une limite qui serait un composé ferromagnétique, point de Curie 314°C , par exemple Ni_4C ;
- le deuxième stade serait la précipitation du carbure Ni_3C hexagonale.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons effectué une étude cinétique de la carburation par méthode magnétique c'est-à-dire par enregistrement des variations de la force magnétique en fonction du temps. Les courbes isothermes sont représentées figure 16. Elles sont réalisées sous une pression d'oxyde de carbone de 210 mm Hg et pour des échantillons de 2,6 mg de nickel obtenus in situ à partir de 8,5 mg de formiate dihydraté.

Les courbes n'accusent ni changement de pente ni point singulier : le magnétisme diminue régulièrement au cours du temps avec peut-être un certain ralentissement en fin de réaction. Nous pouvons calculer, d'après ces courbes, le taux de carbure non ferromagnétique présent à chaque instant :

$$C = \frac{f_0 - f}{f_0} \quad (25_{IV})$$

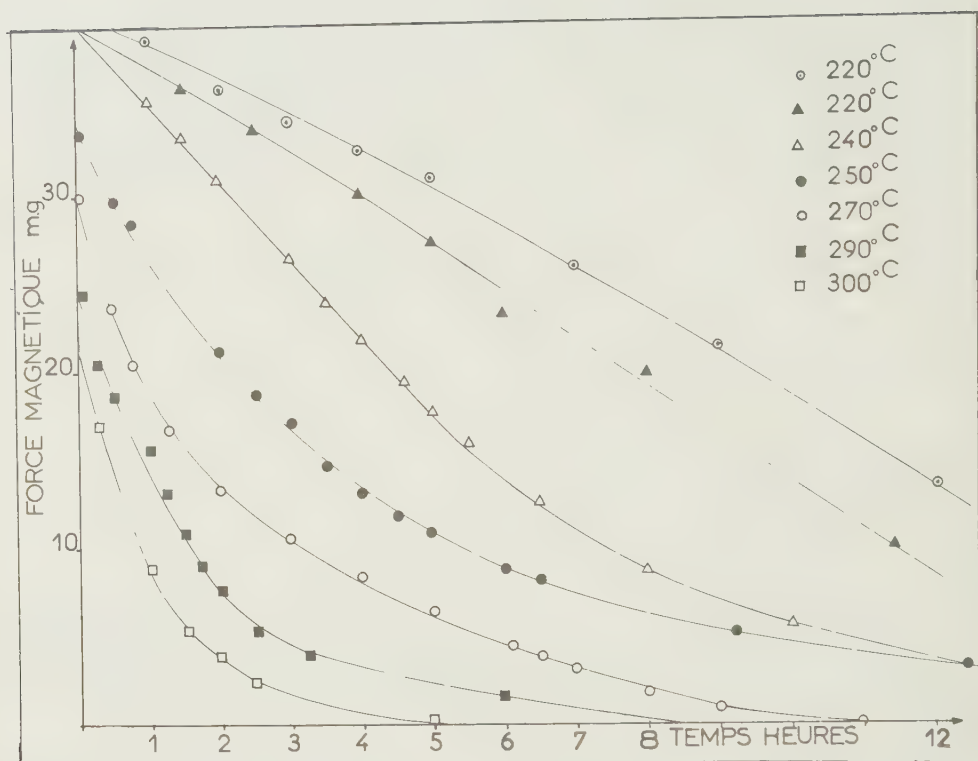


Fig. 16.

Etude cinétique de la carburation du nickel par méthode magnétochimique
(diminution de la force magnétique d'un échantillon de 2,6 mg Ni placé

dans un champ de 5 815 gauss avec $\frac{g}{H} \frac{dH}{dx} = 4,25 \cdot 10^{-4}$)

f_0 est la force magnétique initiale

f est la force magnétique au temps t

La comparaison de cette teneur en composé "non magnétique" avec le taux de réaction des données thermogravimétriques (4_{IV}) est délicate pour deux raisons :

- Le taux C calculé d'après les données magnétiques est entaché de nombreuses erreurs. Par exemple, à l'instant initial, l'injection d'oxyde de carbone peut provoquer, malgré les précautions, un échauffement préjudiciable aux données magnétiques. En fin de réaction, la diminution de taille des cristallites de nickel résiduel peut fortement influencer la valeur de la force magnétique (chapitre II, paragraphe I B 3). D'autre part les mesures sont effectuées

par point et non par enregistrement continu.

- En thermomagnétisme nous travaillons avec 2,6 mg, c'est-à-dire que les grains de nickel sont en contact intime avec le réactif gazeux. En thermogravimétrie nous travaillons avec 300 mg dans la même nacelle, et il est certain que le facteur diffusion intergranulaire est différent. Effectivement la comparaison des figures 16 et 9 montre qu'il n'y a pas correspondance de vitesse pour une même température. Pour superposer les courbes il suffit d'effectuer un décalage de température de 20° à 30° C. L'énergie d'activation est d'ailleurs diminuée.

Nous effectuons cependant figure 17 la comparaison des données magnétiques et gravimétriques. Compte tenu des causes d'erreurs signalées et du décalage de température, nous pouvons conclure que la formation du carbure Ni_3C non ferromagnétique est bien le processus principal de la fixation de carbone. Nous ne notons pas de phase intermédiaire définie ferromagnétique.

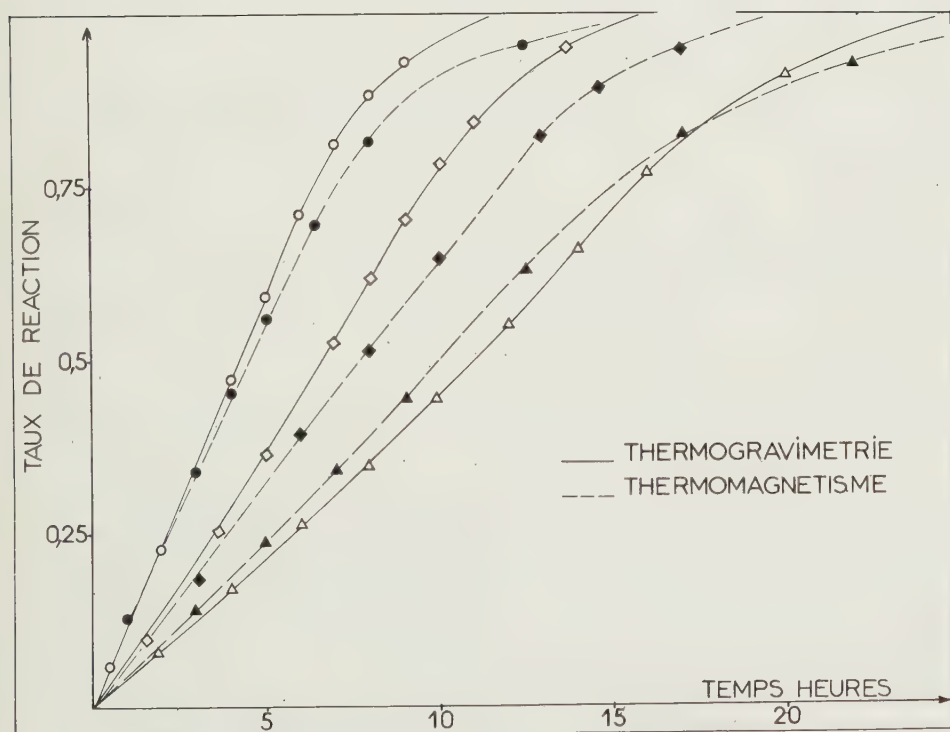


Fig. 17.

Comparaison des données thermogravimétriques et thermomagnétiques

Ceci est pleinement confirmé par un diagramme de rayons X , effectué sur un échantillon partiellement carburé (la prise de poids étant les 23 % de celle relative à Ni_3C). Ce diagramme, reproduit figure 41, n° 2, montre simultanément les raies de diffraction du nickel (diagramme n° 1) et celles du carbure (diagramme n° 3). Le paramètre du nickel résiduel, à ce stade de la carburation, est déduit de l'étude des "raies aux grands angles" d'un diagramme Debbye-Scherrer. Il est égal à 3,5240 Å c'est-à-dire identique à la valeur du paramètre du nickel initial.

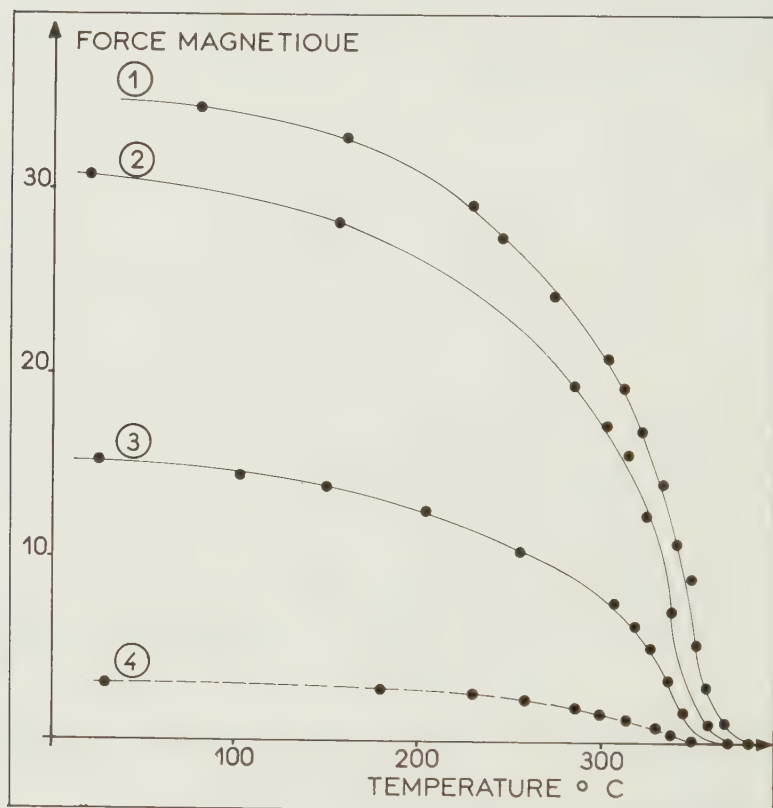


Fig. 18.

Courbes thermomagnétiques $\sigma = f(T)$ du nickel résiduel à diverses étapes (1) (2) (3) (4) de la carburation.

Poids initial du nickel : 1,65 mg ; sauf pour la courbe (4) : 4 mg

Champ magnétique : 5 815 gauss

Il est toutefois vraisemblable qu'une pénétration de carbone dans le réseau du nickel constitue un stade intermédiaire de la précipitation du carbure Ni_3C . Même si cette pénétration est très limitée elle doit provoquer une distorsion du réseau et se traduire sur le point de Curie du nickel résiduel. Ces effets ne peuvent être expérimentalement décelables que dans les étapes avancées de la carburation pour lesquelles la quantité de nickel "pur" est diminuée.

Le déplacement du point de Curie du nickel résiduel est étudié en arrêtant la carburation à diverses étapes de la réaction. Après refroidissement brutal, la pression d'oxyde de carbone est remplacée par une pression d'argon (nous verrons chapitre V que l'argon "stabilise" le carbure). On trace alors la courbe thermomagnétique de l'échantillon partiellement carburé. La figure 18 montre que le point de Curie s'abaisse assez nettement de 358° à 336° C , du nickel pur (1) au nickel carburé à 90 % environ (4). Ceci confirmerait l'hypothèse d'une solution solide Ni/C intermédiaire de la précipitation du carbure mais la valeur de cette conclusion peut être mise en cause en arguant de la diminution de taille des particules de nickel.

B - Etude magnétique des échantillons de carbure

Aucune valeur du paramagnétisme de Ni_3C n'a été réalisée jusqu'à présent. Nos échantillons ne peuvent être considérés comme totalement carburés qu'à la précision des mesures thermogravimétriques.

Les diagrammes de rayons X nous confirment l'obtention du carbure Ni_3C . Le détail des raies obtenues pour un échantillon traité par l'oxyde de carbone pendant 65 heures à 260° C est donné tableau II.

Compte tenu d'une distorsion systématique due à la différence des méthodes utilisées, nous notons une bonne coïncidence avec les réflexions principales (M) obtenues en diffraction électronique par Nagakura (12), ainsi qu'avec la plupart des raies faibles (s) conformes à la surstructure proposée par cet auteur. Seule la raie qu'il observe à $d = 1,685 \text{ \AA}$ n'est pas décelable sur notre cliché. Nous pouvons d'ailleurs supposer que les raies larges et faibles de Nagakura, $d = 3,358 \text{ \AA}$ et $d = 1,685 \text{ \AA}$, sont dues à des traces de carbone graphite.

Les valeurs obtenues en diffraction X par Jacobson et Westgren (11) sont en parfait accord avec celles de nos raies intenses.

Il reste à expliquer certaines raies faibles de notre diagramme :

- Les raies ttf et diffuses marquées d'un astérisque sont dues à l'harmonique $\frac{\lambda}{2}$ de la radiation utilisée.

- On doit admettre la présence de traces de nickel : les raies (tf)

TABLEAU II

Intensité	d obs. Å	Nagakura d obs. Å	Jacobson Westgren d obs. Å	Ni A.S.T.M. d. Å
* ttf	4,59			
* ttf	4,371			
* ttf	4,061			
ttf	3,390	3,358 _s		
* ttf	3,153	(large)		
ttf	2,515	2,480 _s		
F	2,294	2,274 M	2,292	
F	2,168	2,150 M	2,164	
tf (large)	2,027	2,012 M	2,025	2,03 (100)
ttf	1,934			
ttf	1,903	1,885 _s		
tf	1,761			1,76 (42)
		1,685 _s		
F	1,574	1,566 M	1,576	
tf (large)	1,479	{ 1,494 _s 1,452 _s		
F	1,323	1,314 M	1,323	
ttf	1,244			1,25 (21)
F	1,227	1,214 M	1,221	
f	1,147	1,139 M		
f	1,130	1,122 M		
f	1,109	1,101 M		

M : raie principale

s : raie de surstructure

Entre parenthèses sont indiquées les intensités relatives.

Nous remercions vivement Messieurs M. Chevreton et G. Bérodias pour la réalisation et l'interprétation de tous les diagrammes de rayons X de ce travail.

$d = 1,761 \text{ \AA}$ et $d = 1,244 \text{ \AA}$ sont les raies 200 et 220 de cet élément ; la raie 111 ($d = 2,03 \text{ \AA}$) se confond avec une raie de carbure.

- Seule une raie très faible ($d = 1,934 \text{ \AA}$) demeure inexpiquée.

Le diagramme ne fait apparaître aucune trace d'oxyde de nickel ($d_{(111)} = 2,41 \text{ \AA}$, $d_{(200)} = 2,088 \text{ \AA}$). Nous n'avons pas effectué d'autres dosages de l'oxyde de nickel. D'ailleurs dans nos expériences de thermogravimétrie et thermomagnétisme aucune remise à l'air n'est effectuée entre la production du nickel à partir du formiate et la formation ou l'étude magnétique du carbure. Enfin des traces d'oxyde de nickel non ferromagnétique ne peuvent influencer sur les données magnétiques dans nos conditions expérimentales.

Le magnétisme est par contre très sensible à la disparition de toute trace ferromagnétique. Nous rappelons à ce sujet que le fer est dosé dans la poudre initiale de formiate à moins de 60 ppm (aucun ferromagnétisme n'est alors décelable expérimentalement) et aucune raie du cliché de rayons X décrit précédemment ne peut correspondre au fer ou à ses composés carburés. Ceci permet d'envisager valablement les mesures magnétiques de nos échantillons et de s'assurer seulement de la disparition de toute trace de nickel résiduel ferromagnétique. C'est pourquoi nous avons toujours mesuré la susceptibilité magnétique de nos échantillons pour toute la gamme de champs permise par notre appareillage selon la méthode rappelée chapitre II paragraphe I B 3.

La courbe $\chi = f\left(\frac{1}{H}\right)$ devrait être parallèle à l'axe des abscisses en absence de toute impureté ferromagnétique.

1 - Résultats de quelques mesures -

- Après 230 heures à 208°C domaine (a) on obtient à 20°C (après refroidissement de l'échantillon et élimination par pompage de l'oxyde de carbone) la courbe (I) figure 19 (échelle gauche de la figure).

Remarquons qu'il faut plus de 200 heures pour atteindre le gain de poids correspondant à la carburation. Il est susceptible d'une erreur de 2 %. Or, si tout le ferromagnétisme observé était attribué à des traces de nickel, celles-ci ne dépasseraient pas 2 %.

- Après 65 heures à 260°C , domaine (b), soit près de quatre fois le temps nécessaire à la prise de poids en carbone "carbure" la courbe de susceptibilité obtenue est la droite (II) figure 19 (échelle de droite) : il s'agit d'un très faible ferromagnétisme.

- Enfin, nous avons suivi à 315°C domaine (c) la fin de la carburation et le début de la dismutation catalytique de CO au-delà du point d'inflexion, en arrêtant la réaction à quatre positions. Nous vérifions (à 20°C) qu'il y a toujours ferromagnétisme. Pour un champ de 5 815 gauss la variation de susceptibilité spécifique χ au voisinage du point d'inflexion est grossièrement représentée

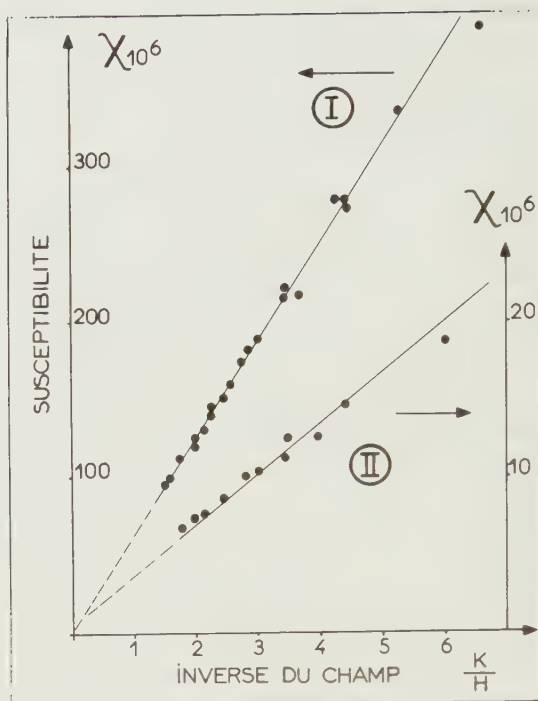


Fig. 19.

Etude du ferromagnétisme résiduel de deux échantillons carburés dans les conditions suivantes :

- I 230 h à 208° C (échelle des ordonnées à gauche)
- II 65 h à 260° C (échelle des ordonnées à droite)

par la figure 20 : le ferromagnétisme atteint une valeur minimum puis augmente régulièrement.

En conclusion nous n'avons jamais décelé la disparition complète du ferromagnétisme. La valeur minimum de ce ferromagnétisme attribuée à l'ensemble de l'échantillon correspondrait à une intensité de magnétisation $\sigma \cong 0,05$. Si nous l'attribuons à des traces de nickel, elle correspondrait environ à 1 000 ppm de nickel.

L'extrapolation des courbes de susceptibilités pour un champ infini est nulle aux erreurs expérimentales près.

2 - Discussion des résultats -

a/ Première hypothèse :

Le carbure de nickel est-il faiblement ferromagnétique ? Ses caracté-

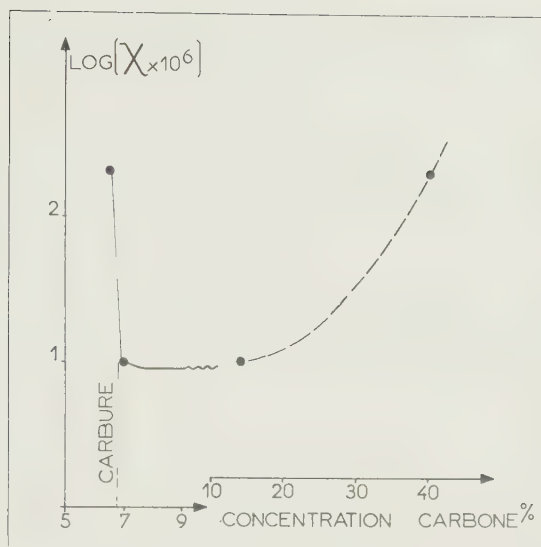


Fig. 20.

Schéma de la variation de susceptibilité spécifique en fonction du gainde poids en carbone dû à l'action de l'oxyde de carbone sur le nickel à 315° C.

Les mesures de χ sont réalisées à 20° C pour $H = 5\,815$ gauss

ristiques seraient dans ce cas : intensité de magnétisation très faible 0.05 et point de Curie largement supérieur à 20° C. On rappelle à ce sujet que dans le cas de certaines solutions solides [Ni-Cu par exemple (27)] les très faibles susceptibilités vont de pair avec un point de Curie très bas dans l'échelle de température. Il nous paraît difficile d'attribuer au carbure le ferromagnétisme résiduel.

La susceptibilité de Ni_3C est alors la limite des courbes $\chi = f\left(\frac{1}{H}\right)$. Elle est nulle aux erreurs expérimentales près. Le carbure de nickel serait donc diamagnétique.

Nous avons rappelé, chapitre I paragraphe III, les théories électroniques des semi-métalliques MX concernant l'existence de liaisons de covalence M-X et M-M avec résonance par permutation entre tous les voisins d'un atome central suivant la théorie de Pauling. Il est alors permis de considérer le diamagnétisme de Ni_3C comme le remplissage total des trous de la bande d de tous les atomes de nickel grâce à la participation simultanée des liaisons Ni-C et Ni-Ni. Remarquons en particulier que les distances Ni-C sont nettement plus courtes que la somme des rayons du nickel et du carbone. Un simple calcul effectué à partir de la figure 2 et des constantes du réseau hexagonal donne :

$$\text{Ni-C} = 1,86 \text{ \AA}$$

Cette distance est inférieure à $R_{Ni} + R_C = 1,24 + 0,77 = 2,01 \text{ \AA}$.
On peut aisément admettre l'existence de liaisons de covalence Ni-C.

b/ Deuxième hypothèse :

Si le ferromagnétisme résiduel doit être attribué à du nickel et ceci est en accord avec le cliché de rayons X (tableau II), la présence de ces traces non carburées ne peut s'expliquer que par des considérations cinétiques.

- Vitesse infiniment lente en fin de carburation, expliquant la présence de quelques cristallites de nickel non carburés au centre du grain : cette proposition pourrait être valable pour l'échantillon carburé 65 heures à 260°C [figure 19 courbe (II)].

- Vitesse de décomposition du carbure avec formation en surface de quelques cristallites de nickel de taille suffisante pour manifester à 20°C le ferromagnétisme observé. C'est la proposition que nous adoptons pour expliquer le ferromagnétisme résiduel de l'échantillon carburé à 315°C (figure 20) : le nickel n'est qu'apparemment "totalement carburé", au-dessus de 310°C c'est-à-dire dans le domaine II de coexistence carbure-carbone libre.

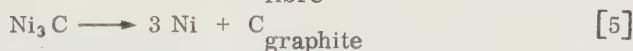
D'ailleurs au fur et à mesure de l'augmentation de température dans le domaine II, la teneur minimum en composé ferromagnétique est de plus en plus grande. Cette observation élimine définitivement toute influence d'impuretés éventuelles telles que Fe, Fe_2C , Fe_3C , Fe_3O_4 . Elle permet surtout d'attribuer au nickel superficiel ainsi décelé la dismutation catalytique de CO au-delà du point d'inflexion. Nous reviendrons sur cette conclusion chapitre VII paragraphe II en expliquant pourquoi le ferromagnétisme augmente régulièrement au cours du dépôt ultérieur de carbone libre selon la courbe en tirets figure 20.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU CARBURE

I - INTRODUCTION

Dès le début de ce travail nous avons signalé l'instabilité du carbure comme conséquence directe des données thermodynamiques ($\Delta G_T^0 < 0$) pour l'une ou l'autre des transformations



Les systèmes [3] et [5] de 3 phases et 2 constituants indépendants sont univariants. La température de transformation T est donc liée à la pression P. La condition d'équilibre s'écrit :

$$\Delta G_T^P = 0 \quad (1_v)$$

Nous pouvons par exemple calculer la pression d'équilibre à 700°K en admettant les données de Browning et Emmett (5) relatives à la transformation [5] :

$$\Delta G_{700}^0 = -4\,653 \text{ cal.mole}^{-1}$$

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + \int_1^P (\Delta V) dp = \Delta G_T^0 + 0,024 \Delta V(P-1) \quad (2_v)$$

On néglige la compressibilité : $\Delta V_p = \Delta V_l$

et on rappelle que : ΔV en cal.mole⁻¹ atm.⁻¹ = 0,024 ΔV en cm³.mole⁻¹ .

La condition d'équilibre à 700°K s'écrit :

$$- 4\,653 + 0,050 (P - 1) = 0 \quad (3_v)$$

$$P \cong 100\,000 \text{ atmosphères} \quad (4_v)$$

Les domaines de stabilité peuvent être grossièrement représentés figure 21 (a) .

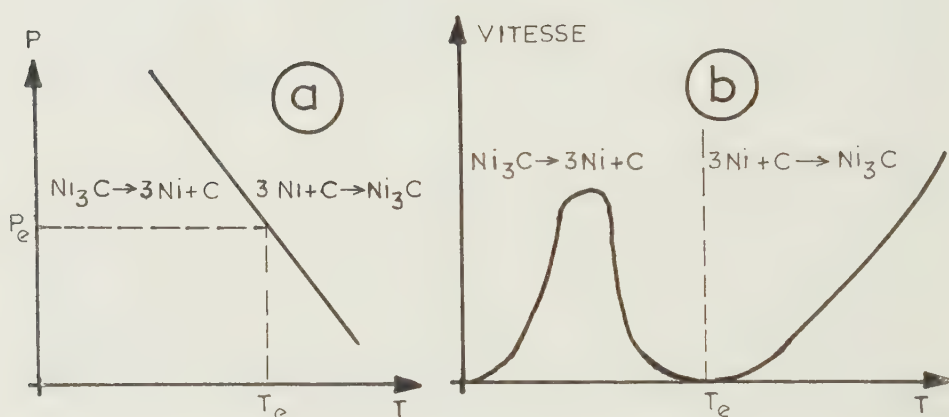


Fig. 21.

- a Domaines de stabilité des phases Ni + C et Ni₃C
- b Vitesse de transformation des phases en fonction de la température

Pour une pression P_e donnée les vitesses des transformations sont représentées sur la figure 21 (b) en fonction de la température :

- A la température d'équilibre T_e les deux vitesses sont nulles.
- Pour la transformation $3\text{ Ni} + \text{C} \longrightarrow \text{Ni}_3\text{C}$ la vitesse croit au-delà de T_e avec le "degré de dépassement des conditions d'équilibre" c'est-à-dire avec la température.
- Pour la transformation $\text{Ni}_3\text{C} \longrightarrow 3\text{ Ni} + \text{C}$ la vitesse passe par un maximum quand la température décroît à partir de T_e . Elle tombe ensuite à zéro. Le carbure Ni₃C est métastable à température ordinaire.

Expérimentalement nous avons étudié la métastabilité du carbure en étudiant son comportement en montée linéaire de température. Nous avons ensuite analysé la décomposition isotherme de ce carbure. La seule méthode employée sera le thermomagnétisme. En effet cette réaction entre solides ne met en jeu ni perte ni gain de poids de l'échantillon. Par contre à partir d'un composé diamagnétique, il y a formation de nickel ferromagnétique.

Toutes nos expériences ont été réalisées sur un carbure obtenu par action de CO sur Ni à 260° C pendant 65 heures.

Les opinions sur la stabilité sont très partagées : pour Bahr et Bahr (1) la décomposition du carbure en ses éléments commence à 400° C. Tebboth (37) signale cette décomposition dès 300° C. Des études magnétiques plus précises ont été effectuées par Bernier (55) d'une part et Hofer, Cohn, Peebles (57) d'autre part. Nagakura (12) suit la décomposition du carbure par diffraction électronique.

II - COMPORTEMENT DU CARBURE EN MONTEE LINEAIRE DE TEMPERATURE

Nous enregistrons en continu la température de l'échantillon et nous effectuons par point des mesures de force magnétique pour diverses valeurs de la température.

A - Chauffage sous vide

Les résultats d'essais réalisés sous vide sur un échantillon de carbure pesant 1,75 mg au départ, font l'objet des courbes de la figure 22.

1 - Programme de chauffe lent :

La courbe (a) est obtenue pour un programme de chauffe 4°/mn. A partir de 280° C la force magnétique augmente jusqu'au point de Curie du nickel (environ 358° C). Nous vérifions à nouveau le point de Curie en température décroissante et nous obtenons qualitativement et quantitativement la courbe thermomagnétique relative au nickel pur (figure 20 courbe I). Le terme ultime de la décomposition thermique du carbure est le nickel pur. Cette courbe est tout à fait analogue à celle obtenue par A. Michel (8), attribuée à tort à la transformation d'un nickel hexagonal en nickel cubique.

2 - Programme de chauffe rapide :

Pour la courbe (b) le programme de chauffe est 6° / mn. Le poids d'échantillon est toujours 1,75 mg. Au cours de la première mon-

tée de température, jusqu'à 358° C, aucune anomalie magnétique n'est décelable. Au cours de la baisse de température un ferromagnétisme partiel manifeste le début de la décomposition (réalisée sans doute vers 340° C). Une remarque importante est que le point de Curie est alors inférieur à 358° C. Après une deuxième montée de température, la courbe thermomagnétique de refroidissement est alors semblable à celle du cas précédent. Il s'agit de nickel pur.

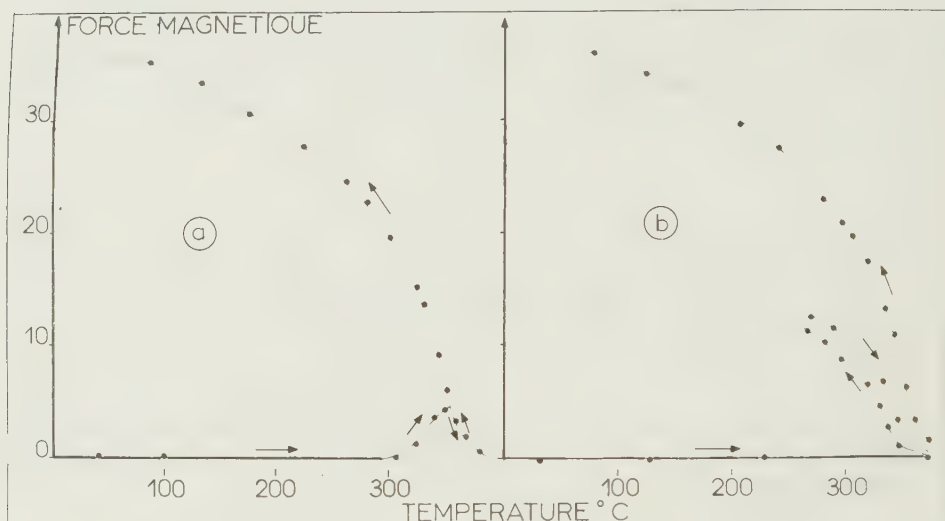


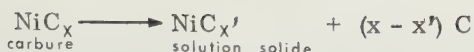
Fig. 22.

Variation de la force magnétique d'un échantillon de carbure (1,75 mg)
au cours d'une montée linéaire de température
(a) 4 °C/mn (b) 6 °C/mn
H = 5 815 gauss

Sinous comparons cette figure (b) aux courbes de la figure 20 obtenues en cours de carburation, nous constatons qu'il s'agit vraiment de deux processus inverses : il y a coexistence de carbure/carbone/nickel et peut-être solutions solides très limitées nickel-carbone, aussi bien au cours de la carburation que de la décomposition du carbure.

La réaction [3] est en accord avec les résultats de Nagakura (12) sur des films de nickels carburés. Au moyen de la diffraction électronique, cet auteur montre que les raies du nickel formé par décomposition du carbure deviennent de plus en plus fortes alors que les raies du carbure résiduel s'affaiblissent jusqu'à extinction. Après décomposition totale le nickel possède la même orientation et la même taille de particules que le nickel de départ.

Bernier (55) propose au contraire le schéma de décomposition suivant :



La solution solide serait ferromagnétique et présenterait un point de Curie de 314° C. Pour faire disparaître totalement la solution solide (en se basant sur le point de Curie) l'auteur doit chauffer l'échantillon 1 heure à 1 000° C. Le point de Curie est alors ramené à 359° C. Ce résultat est infirmé par nos essais.

B - Chauffage sous argon

Dans les conditions du paragraphe A-1, mais sous pression d'argon de 200 mm Hg, aucune décomposition n'est mise en évidence en-dessous de 380° C. Bernier (55) signalait déjà que l'azote ne se conduit pas comme un "gaz inerte vis-à-vis du carbure" et que la destruction se manifeste sous azote à plus haute température que sous vide.

C - Effet de masse de l'échantillon

Nous avons remarqué accessoirement que la masse de produit intervient sur la vitesse de réaction. Pour 100 mg de carbure la décomposition se manifeste dès 200° C sous vide et dès 280° C sous argon. Nous attribuons cet effet principalement à l'élévation de température au sein de l'échantillon provoquée par la décomposition du carbure.

En conclusion le rôle souvent méconnu de nombreux facteurs, tels que la nature de l'atmosphère gazeuse, la texture, et la masse du réactif solide, peut expliquer la divergence des travaux concernant la stabilité du carbure.

III - DECOMPOSITION ISOTHERMIQUE DE Ni₃C SOUS VIDE

Les échantillons de 3 mg de carbure sont désorbés pendant 30 mn sous vide de 10⁻³ mm Hg, et portés rapidement à la température de réaction désirée par mise en place du four préalablement chauffé.

L'étude est réalisée entre 262° et 308° C et pour chaque décomposition isotherme on suit l'augmentation de force magnétique jusqu'à l'obtention d'une valeur d'équilibre f_E , qui coïncide généralement très bien avec la valeur que l'on peut calculer à partir de la masse du nickel reformé. Il faut 85 heures pour atteindre l'équilibre à 262° C, 20 heures à 280° C et 2 heures à 308° C.

Un taux de réaction α se calcule par le rapport de la force magnétique f au temps t et de la valeur f_E :

$$\alpha = \frac{f}{f_E} \quad (5_v)$$

Ce taux est sensiblement le taux de nickel présent, exception faite des premiers instants de la décomposition où la taille des particules de nickel peut influencer sur le magnétisme. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 23.

L'absence de période d'induction indique une nucléation rapide en surface. La formation et le grossissement des noyaux de la nouvelle phase ne limite pas la cinétique de réaction. La vitesse est constamment décroissante. Deux schémas de réaction peuvent alors être considérés :

- Mécanisme d'interface : le nickel se forme à la surface de la particule de carbure dont la taille diminue au fur et à mesure de la réaction. Si α est le taux de décomposition :

$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt$

(6_v) voir (20_v)

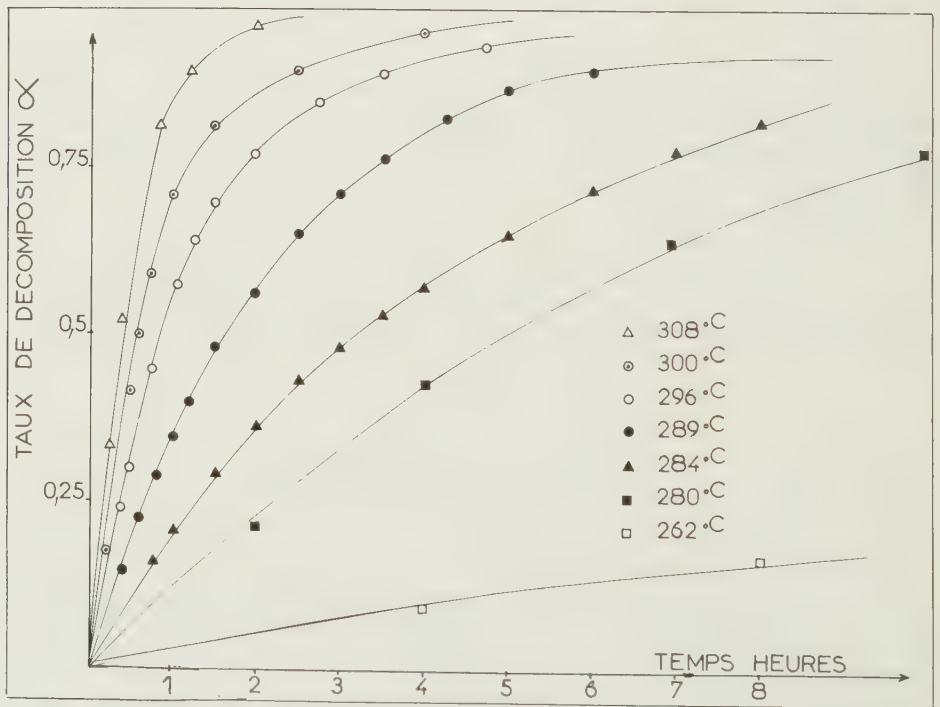


Fig. 23.

Isothermes de décomposition du carbure sous vide

- Mécanisme diffusionnel : les atomes de carbone dans la masse du carbure sont en équilibre avec ceux de la surface. Ces derniers, que nous pourrions appeler "carbones actifs" sont remplacés à partir de la masse au fur et à mesure qu'ils se combinent en surface pour former le carbone libre. On écrit qu'il y a proportionnalité entre la vitesse de formation du carbone actif et la concentration en carbone dans la masse du carbure.

$$\frac{d \left[C_{\text{actif}} \right]}{dt} = K \left[C_{\text{dans la masse}} \right] \tag{7_v}$$

Ceci n'est autre qu'une loi d'ordre 1 par rapport au carbure.

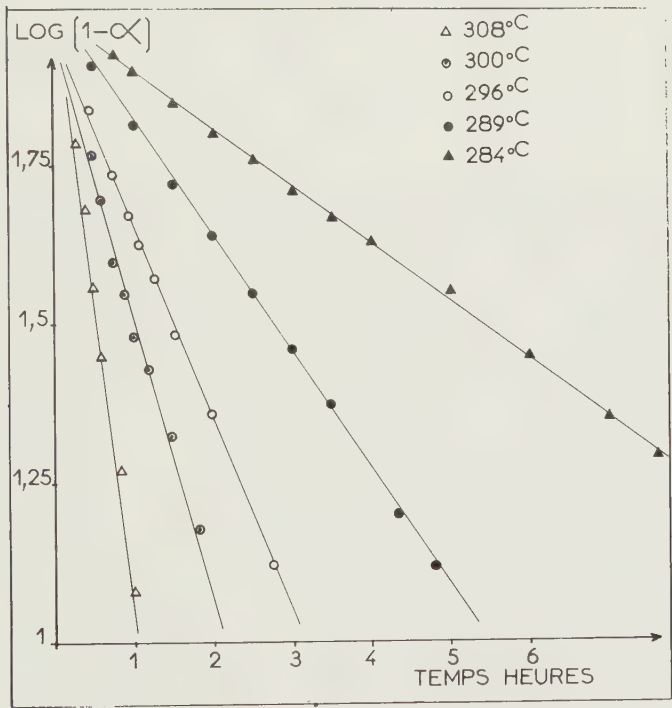


Fig. 23 bis.
Vérification de la loi cinétique d'ordre 1

Si α est le taux de réaction :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1 - \alpha) \tag{8_v}$$

En intégrant :

$$\boxed{\text{Log } (1 - \alpha) = - Kt} \quad (9_v)$$

Nous avons expérimentalement trouvé que la loi d'interface est valable seulement entre 10 % et 65 % alors que la loi d'ordre 1 représente valablement l'ensemble de la décomposition entre 10 % et 85 % (limite de la précision) et ceci pour toutes les réactions entre 262° C et 308° C.

Quelques unes des droites obtenues sont représentées figure 23 bis.

Aux valeurs des constantes de vitesses correspond une énergie d'activation de 50 Kcal.mole⁻¹ $\pm$ 5 calculée à l'aide de la figure 23 ter.

La loi d'Arrhénius $K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ peut s'écrire :

$$K = 3,4.10^{18} e^{-\frac{50000}{RT}} \text{ heures}^{-1}$$

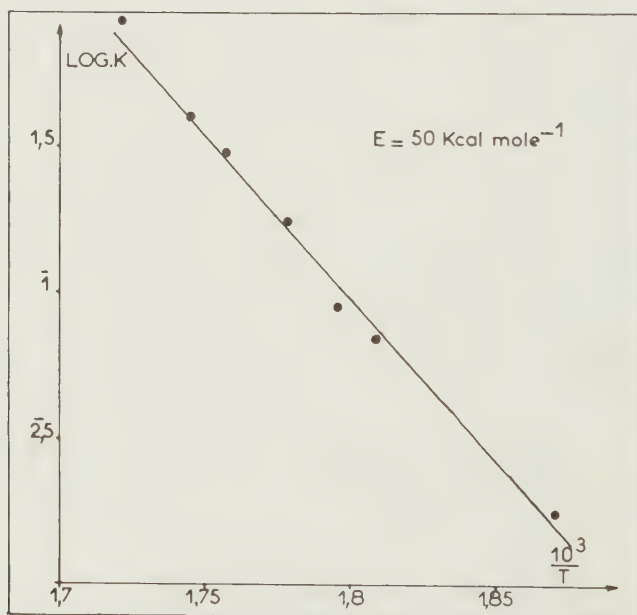


Fig. 23 ter.

Energie d'activation de la décomposition thermique du carbure sous vide

Conclusion - Le carbure se décompose sous vide à des vitesses parfaitement observables, dans le domaine de température où nous l'avons obtenu par action de CO sur le nickel. C'est pourquoi lors des études de carburation, il convient de baisser la température jusqu'à 200° C au moins avant d'éliminer l'oxyde de carbone et effectuer le vide dans l'appareillage, afin d'éviter toute décomposition qui pourrait masquer les véritables données de la carburation. Nous avons toujours tenu compte de cette remarque : par exemple, les traitements hydrogène 270° C servant de test à la présence de carbure sont précédés d'une baisse de température et d'une mise sous vide à 200° C.

IV - DECOMPOSITION ISOTHERMIQUE DE Ni₃C SOUS ARGON

A - Etude cinétique

Nous avons voulu préciser l'importance des effets de l'argon et essayer d'en dégager la cause par une étude cinétique complète de la décomposition du carbure sous pression. Un piège à carboglace tendait à éliminer la vapeur d'eau.

Nous savons qu'une masse de 1,75 mg de carbure chauffé sous pression d'argon ne présente spontanément aucun signe de décomposition tant que le chauffage n'atteint pas 380° C. Le point de Curie du nickel se situant à 358° C, il est impossible d'effectuer une étude isotherme de la décomposition au-dessus de cette température. Elle a été réalisée entre 340° et 356° C et il est évident que dans ce domaine de température, la taille des cristallites naissants et la possibilité de solutions solides limitées Ni/C influent sur le magnétisme. Nous calculons tout de même "un" taux de réaction à partir des données magnétiques. Les courbes obtenues (figure 24) sont parfaitement reproductibles et un bon accord est observé avec les résultats de Hofer, Cohn, Peebles (57) :

- La décomposition comporte une très longue période d'introduction ; le taux de réaction, représenté en fonction du temps, a une allure sigmoïde. L'importance de la période d'induction (sans doute accentuée par les causes d'erreur magnétiques) montre que le processus déterminant la cinétique est alors celui d'une formation et d'un grossissement de noyaux. Rappelons que sous vide de 10⁻³ mm Hg, la vitesse de réaction est seulement limitée par la quantité de carbone restant dans la masse du carbure.

- Au-delà de la période d'induction entre 10 et 90 % la courbe est bien représentée par la loi de Prout-Tompkins (figure 24 bis) :

$$\boxed{\text{Log } \frac{\alpha}{1 - \alpha} = Kt + \text{constante}} \quad (12_v) \text{ voir } (22_{iv})$$

L'énergie d'activation déduite des valeurs de K est de 40 Kcal.mole⁻¹.

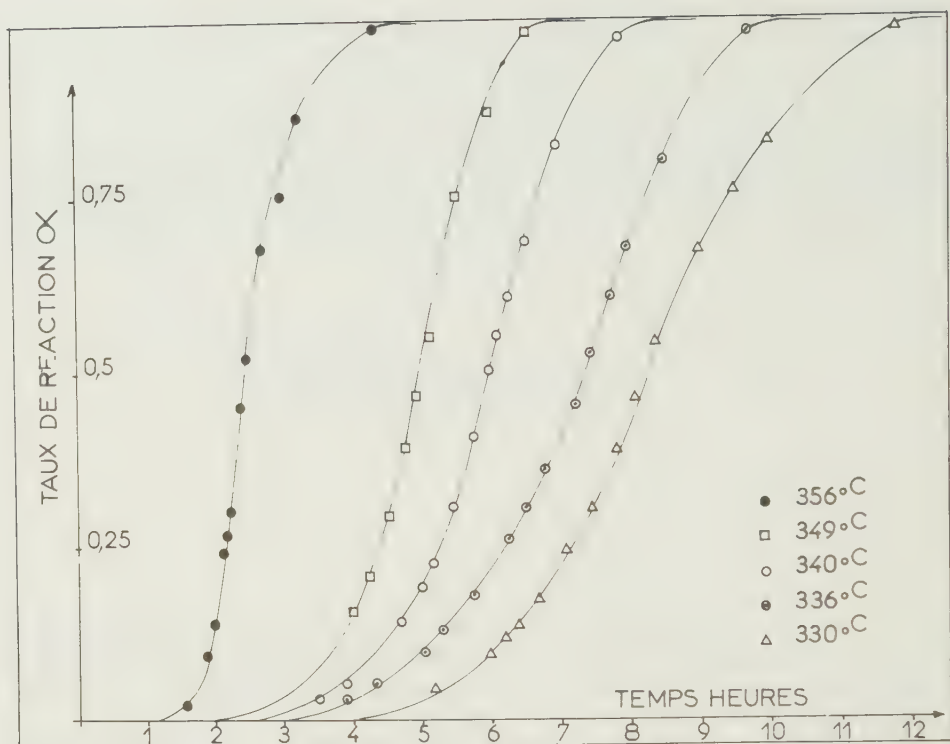


Fig. 24.

Isothermes de décomposition du carbure sous pression d'argon 200 mm Hg

Etant donné l'incertitude sur la signification physique du taux α déterminé par mesures magnétiques, on peut simplement se limiter à l'interprétation des courbes dans l'intervalle 25 °C - 75 °C où la vitesse est sensiblement constante ; le tableau III fournit la valeur des constantes de vitesse d'ordre nul K' :

TABLEAU III

T° C	330	336	340	349	356
K' en mn ⁻¹	$37 \cdot 10^{-4}$	$40 \cdot 10^{-4}$	$53 \cdot 10^{-4}$	$72 \cdot 10^{-4}$	$126 \cdot 10^{-4}$

L'énergie d'activation déduite de K' est également de 40.Kcal.mole⁻¹, valeur

inférieure à celle fournie par Hofer, Cohn, Peebles (57).

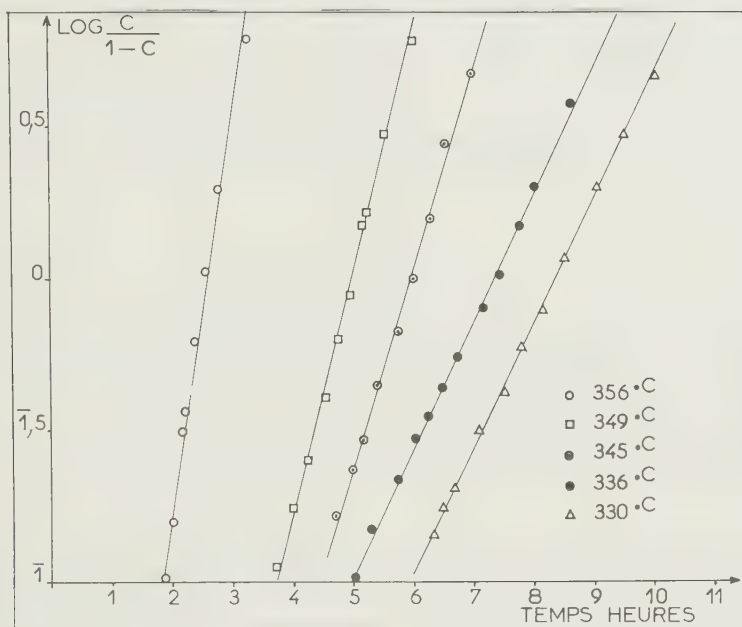


Fig. 24 bis.

Vérification de la loi cinétique de Prout-Tompkins

B - Conclusion

En comparant nos données obtenues sous vide et sous argon, nous remarquons que, dans ce dernier cas, l'évolution de la réaction est considérablement ralentie et que l'énergie d'activation est diminuée.

Ceci s'interprète à l'aide de la théorie de "compensation" de E. Cremer : (58) "Le facteur préexponentiel de la loi d'Arrhénius varie en sens inverse du terme

énergétique". Dans l'expression $K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ une diminution de E correspond alors à une diminution de K_0 et à une diminution du nombre de degrés de liberté selon la théorie du complexe "activé" d'Eyring (59). Un exemple analogue est fourni par la dissociation thermique de l'hydroxyde de nickel sous vide et sous pression d'hélium étudiée par Marcellini (60).

En résumé l'atmosphère gazeuse ralentit le processus de formation des noyaux de la nouvelle phase ; elle s'oppose à la combinaison des atomes de carbone en surface pour former le carbone libre.

C - Etudes complémentaires

L'influence de quelques facteurs sur la période d'induction et la vitesse de réaction a été analysée :

1 - Quand la pression du gaz décroît, la période d'induction diminue progressivement ; simultanément la réaction s'accélère, ce qu'illustre le tableau suivant (IV) pour des expériences réalisées à 330° C.

TABLEAU IV

Pression d'argon	10 ⁻² mm Hg	7 mm Hg	200 mm Hg
Période d'induction	0	1 heure 1/4	6 heures
Constante de vitesse d'ordre nul K' mn ⁻¹	300.10 ⁻⁴	125.10 ⁻⁴	37.10 ⁻⁴

2 - Nous avons très rapidement étudié, dans les mêmes conditions, la décomposition d'échantillons incomplètement carburés et d'échantillons comportant une certaine quantité de carbone libre déposé dans le domaine II au-delà du point d'inflexion de la carburation.

Les résultats obtenus à 340° C sont formulés dans le tableau suivant V.

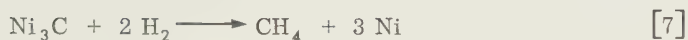
TABLEAU V

	Période d'induction	Constante d'ordre nul K' mn ⁻¹
① Echantillon carburé	4 h 27	53.10 ⁻⁴
② Echantillon carburé à 94% (6 % de nickel résiduel)	3 h 36	40.10 ⁻⁴
③ Echantillon de carbure + 40% de carbone libre (2% de nickel reformé)	1 h 30	40.10 ⁻⁴

On note peu de variations en ce qui concerne les constantes de vitesses . Par contre la période d'induction est nettement ralentie pour l'échantillon ③ .

On pourrait attribuer cet effet au dépôt de carbone libre. En fait ce dépôt s'accompagne d'une décomposition du carbure sous-jacent (voir chapitre VII paragraphe II). L'influence la plus déterminante sur la période d'induction est certainement cette formation préalable de sites de nickel (2 %).

V - HYDROGENATION DU CARBURE

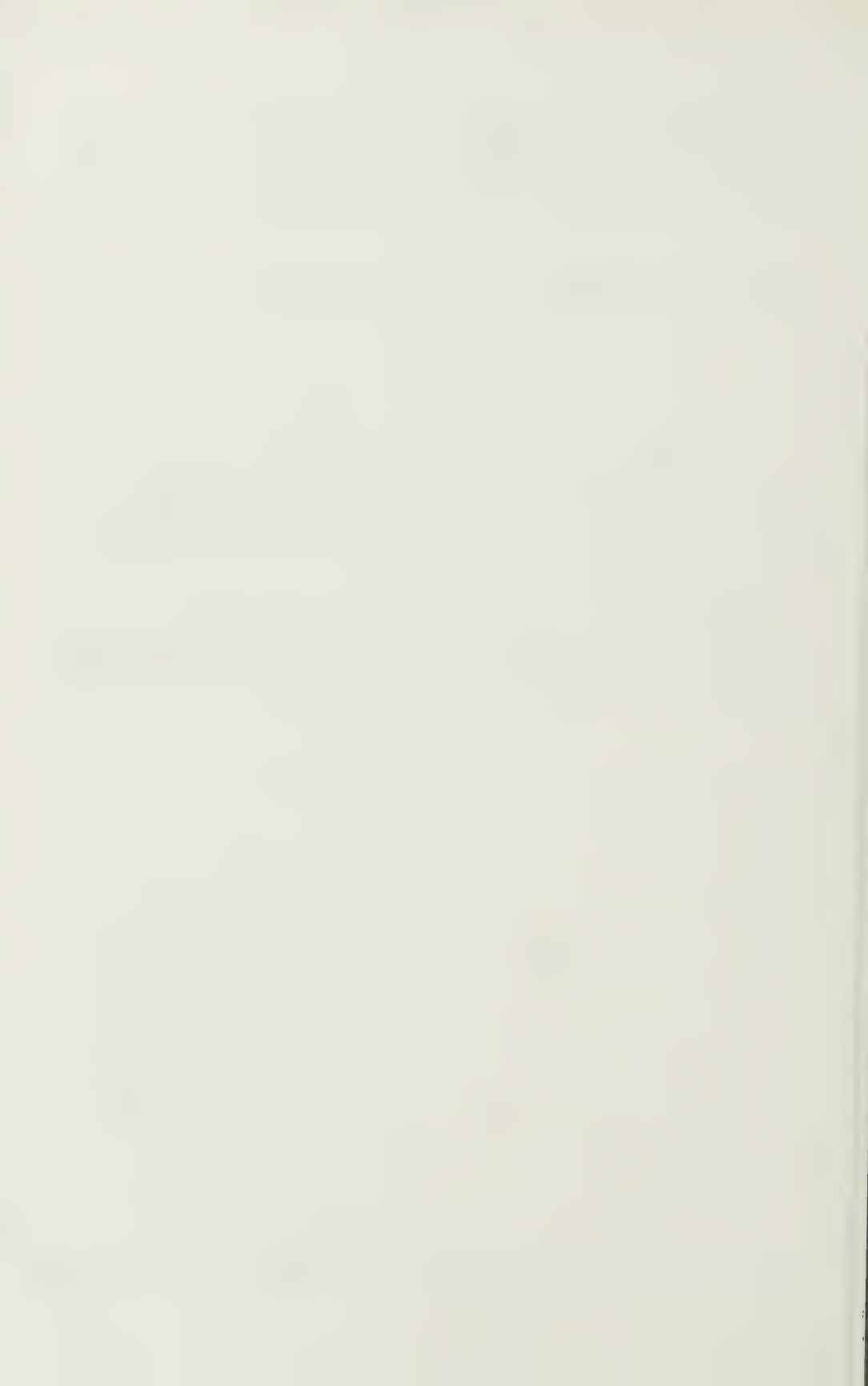


Etant donné l'instabilité du carbure, on peut admettre avec Galwey (9) et Nagakura (12) que l'hydrogène adsorbé forme le méthane par action sur le carbone "activé" ou carbone "dissout", provenant d'une diffusion à partir de la masse. L'hydrogénation est donc consécutive à la décomposition du carbure, mais elle est plus rapide que la formation en surface du carbone libre, au-dessous d'une certaine température.

Par contre, au-dessus de cette température, c'est la formation de carbone libre qui est le processus le plus rapide. L'hydrogène réagit alors sur le carbone libre formé suivant la réaction :



M. Faucher (10) a effectué ces études.



CHAPITRE VI

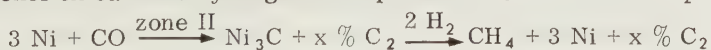
PROBLEME DES CARBURATIONS SUCCESSIVES - ROLE DU CARBONE LIBRE

Nous différencions par les notations :

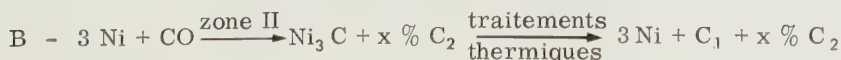
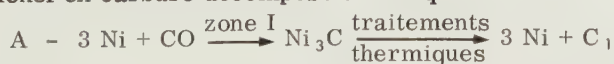
- le carbone libre résultant de la décomposition thermique de Ni_3C , appelé C_1 ,
- le carbone libre déposé par dismutation de CO dans les zones de température II et III, appelé C_2 .

Le présent chapitre est l'étude de la réactivité vis-à-vis d'une deuxième carburation par CO des systèmes suivants :

I - Nickel ex carbure hydrogéné comportant x % de carbone C_2



II - Nickel ex carbure décomposé thermiquement



III - Nickel carboné



Nous notons quelques résultats bibliographiques :

Bromley répond à la question posée par le troisième système : à l'aide de données d'équilibres thermodynamiques, il conclut à l'impossibilité de carburer un nickel préalablement traité par CO à haute température. Il interprète ainsi ce résultat : "En présence de carbone libre toute reformation du carbure est impossible".

Hofer - Cohn - Peebles ont effectué une étude en ce sens sur le carbure de cobalt : "Le carbure se reforme dans la mesure où il a été hydrogéné, même en présence de carbone libre".

I - CAS D'UN CARBURE HYDROGENE COMPORTANT $x\%C_2$

Si $x=0$, la 2^e carburation du nickel est tout à fait identique à la première, aucun effet de frittage n'étant perceptible.

A - Etude gravimétrique

Pour différentes températures nous comparons directement l'action de CO sur le nickel pur (cercles blancs) et l'action de CO sur le nickel obtenu par hydrogénation d'un carbure comprenant une certaine quantité de carbone libre (cercles noirs ; la température de la première carburation suivie du dépôt de carbone libre était toujours voisine de 320° - 330° C).

Nous constatons, sur la figure 25, que la prise de poids ne présente plus de point d'inflexion pour le taux de carbone de 6,8 %. Elle est plus lente que la carburation et plus rapide que le dépôt ultérieur de carbone, observés à la même température sur le nickel pur.

- Le test à l'hydrogène (représenté en pointillé sur les courbes) précise qu'au-dessus de 290° C (domaine II) aucune présence de carbure n'est plus décelable. La prise de poids correspond à un dépôt de carbone libre.

- Par contre vers 270-280° C la recarburation se produit malgré la présence de carbone libre. Elle n'est sans doute pas totale ; elle prend place en première étape et elle est accompagnée, sans point d'inflexion, d'un dépôt de carbone libre qui n'était pas observable sur le nickel pur à la même température.

- Vers 235-240° C la recarburation se produirait seule (la courbe de prise de poids tend vers l'équilibre). Nous avons vérifié que le nickel est recarburé à 85 %.

Interprétations des observations précédentes :

1 - Absence de carburation au-dessus de 290° C : le carbone libre

déposé bloque un certain nombre de centres actifs superficiels du nickel et gêne l'accès de l'oxyde de carbone sur la surface. L'adsorption de CO est diminuée et la carburation devient alors trop lente au-dessus d'une certaine température par rapport à la décomposition du carbure.

Si nous nous reportons chapitre IV paragraphe I B 3, nous constatons que la présence de carbone libre a les mêmes effets sur la carburation dans le domaine II qu'une diminution de la pression de CO en-dessous de 25 mm Hg. Ceci confirme les conclusions alors admises.

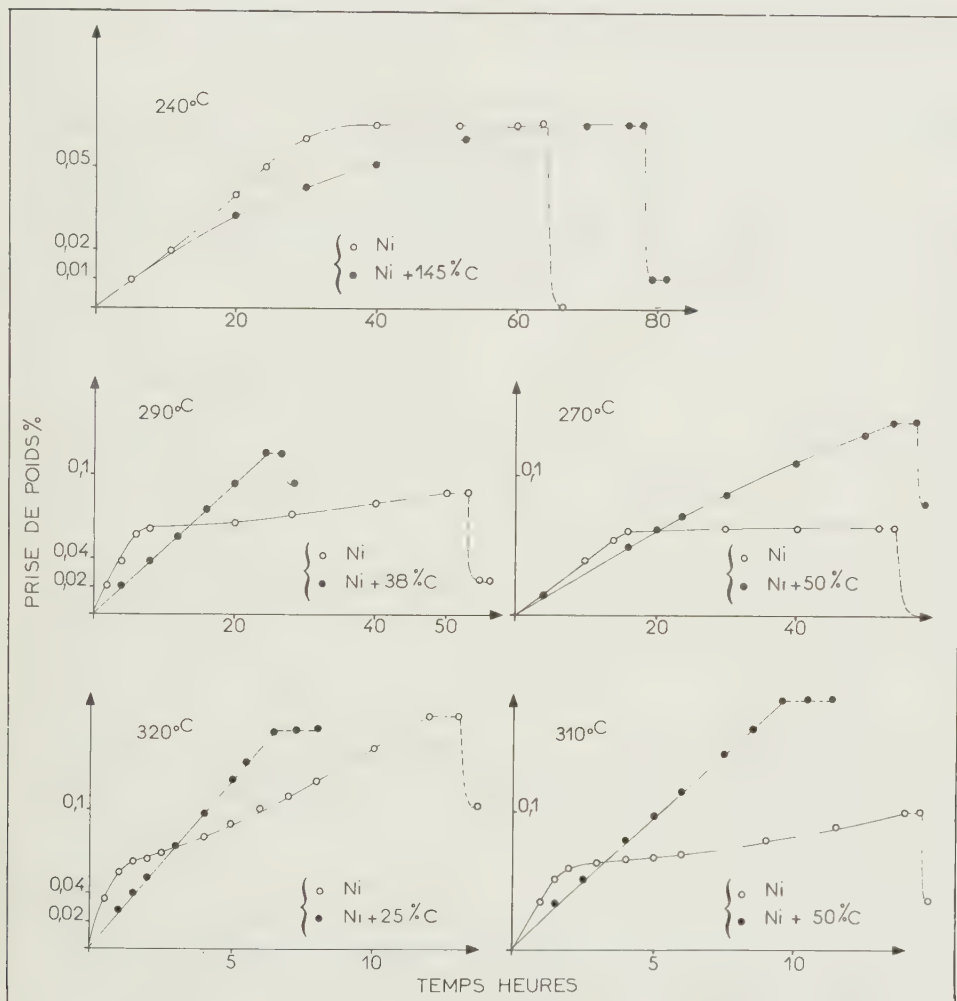


Fig. 25.

Comparaison à diverses températures de l'action de CO sur le nickel pur (cercles blancs) et le nickel ex carbure hydrogéné comportant x % de carbone libre (cercles noirs)

2 - Formation de carbure et carbone libre vers 270° C : nous interprétons ce résultat par la présence d'une interface de carbone préalablement établie. Elle permettrait la décomposition catalytique de CO avant la fin de la carburation qui n'est d'ailleurs pas totale.

3 - Précisions supplémentaires :

- La quantité minimum de carbone libre nécessaire à ces modifications est environ de 10 mg de carbone pour 100 mg de nickel.
- Les traitements thermiques ne sont pas la cause des modifications observées. En effet, après hydrogénation du carbure, si nous éliminons tout le carbone libre par action de H_2 à 450° C, nous constatons qu'en dépit de traitements thermiques plus importants le nickel se recarburé normalement.

B - Etude thermomagnétique

Ceci est confirmé par une étude magnétique de la 2ème carburation sur des échantillons de 3 à 4 mg, composés de nickel + x % C_2 (ex carbures hydrogénés). La figure 26 montre que la deuxième carburation est incomplète à 280° C alors qu'elle était totale en 5 à 6 heures sur le nickel pur. Par contre la carburation n'est guère modifiée à 240° C.

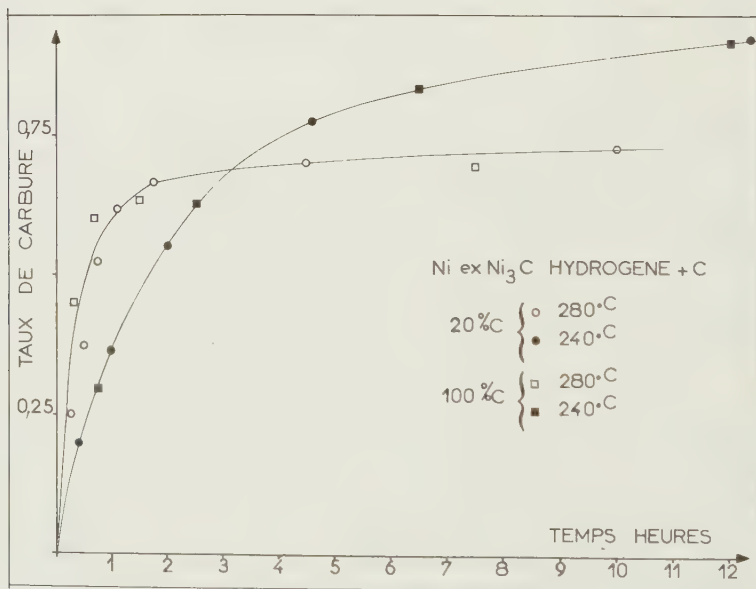


Fig. 26.

Etude magnétique de deuxième carburation pour le nickel ex Ni_3C hydrogéné comportant x % de carbone libre

II - CAS D'UN CARBURE DECOMPOSE THERMIQUEMENT

Nous avons effectué les études magnétiques de deuxième carburation sur le nickel obtenu par décomposition thermique des carbures suivants :

A - Ni_3C sans carbone libre C_2

Les courbes (a) de la figure 27 montrent qu'une deuxième carburation, très limitée à 280°C , est tout à fait possible à 240°C . Mais, si on com-

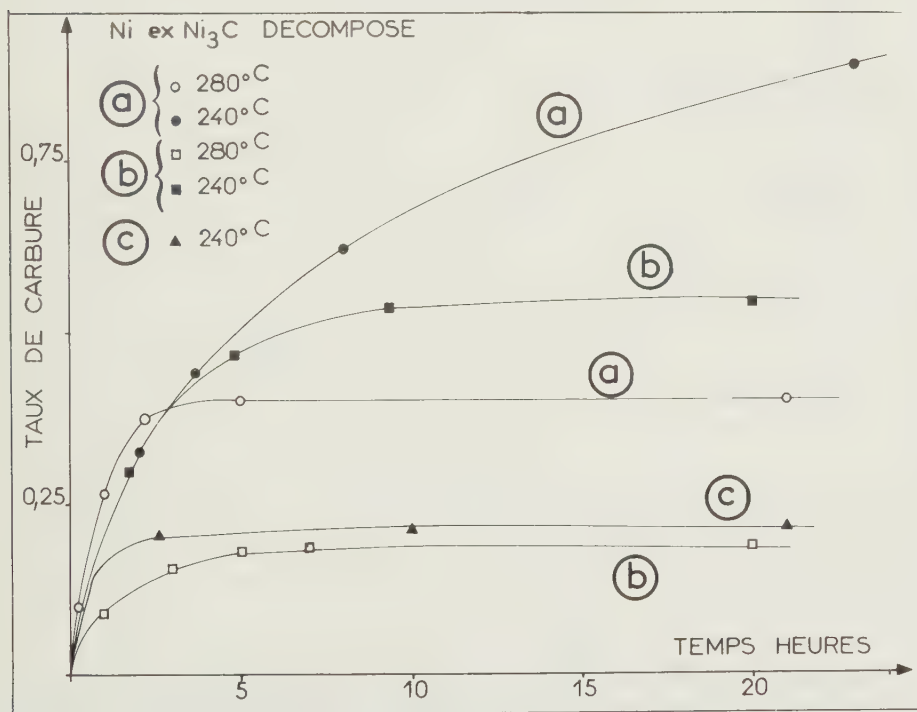


Fig. 27.

Etude à 240°C et 280°C de carburations et décompositions thermiques successives du nickel

- (a) Deuxième carburation
- (b) Troisième carburation
- (c) Quatrième carburation

pare l'échelle de temps des figures 26 et 27, on observe que l'inhibition par 6,8 % de carbone C_1 est beaucoup plus importante que celle due à des taux beaucoup plus forts de carbone C_2 . D'autre part si on poursuit l'étude des carburations et destructions thermiques successives sur un même échantillon (courbes (b) et (c) figure 27) on observe que la quatrième carburation est à peu près impossible même à 240° C. Le taux de carbone C_1 est alors de 15 % environ.

B - $Ni_3C + 90\%C_2$

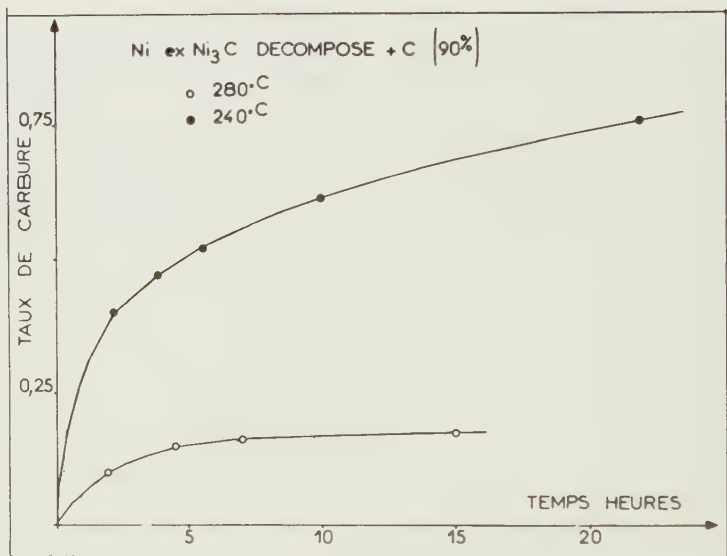


Fig. 28.

Etude de la deuxième carburation d'un nickel ex Ni_3C décomposé
comportant 90 % carbone libre

L'étude d'une deuxième carburation est représentée sur la figure 28. Par comparaison avec les courbes (a) figure 27 on note que la présence importante de carbone C_2 ne fait qu'accentuer légèrement les conclusions précédentes.

C - Interprétation

Les carbones libres C_1 (décomposition thermique de Ni_3C) et C_2

(dismutation de CO dans la zone II) diminueraient la chimisorption de l'oxyde de carbone. Mais pour expliquer la grande différence de leurs influences au cours d'une deuxième carburation, il faut faire appel au schéma suivant proposé par Nagakura (12) à partir de mesures de diffraction électronique : au cours de la carburation il y a frittage des cristallites et au cours de la décomposition thermique, il y a fracture et reformation des petits cristallites de nickel.

Le carbone C_1 est alors précipité entre les petits cristallites. Ce processus s'accroissant à chaque carburation et décomposition successives, le cristallite de nickel n'est plus suffisamment accessible à l'oxyde de carbone pour permettre la formation de carbure métastable.

Le carbone C_2 déposé sur le carbure dans la zone II, préalablement au fractionnement du carbure et reformation des petits cristallites de nickel, semble avoir un rôle secondaire.

III - CAS D'UN NICKEL CARBONE

Les deux courbes en traits pleins de la figure 29 montrent qu'il est

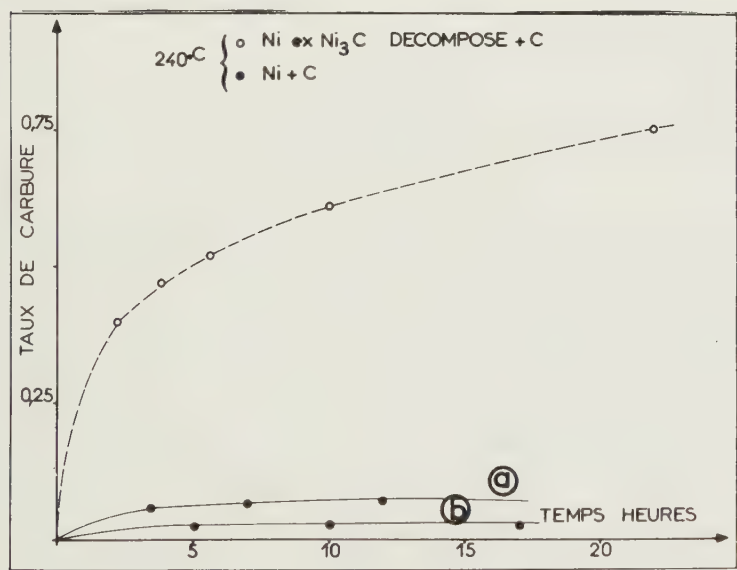


Fig. 29.

Etude comparée de carburation :

..... Nickel + carbone libre déposé dans la zone de température III :

(a) 10 % C, (b) 70 % C

..... Ni ex Ni₃C décomposé + C₂(90 %)

pratiquement impossible, même aux basses températures, de recarburer un nickel prétraité par CO dans le domaine III.

Nous sommes sur ce point en accord avec Bromley.

Nous remarquons que l'échantillon de nickel carboné en cause se comporte comme un nickel à la quatrième ou cinquième carburation (figure 27 courbes (c)).

Une comparaison avec le cas Π_b rappelé par la courbe pointillée figure 29 montre que le fait de se réserver une transformation solide-solide (dissociation du carbure) semble favoriser par la suite l'accès de l'oxyde de carbone à travers la couche de carbone libre, et permettre aux basses températures la reformation du carbure métastable.

IV - CONCLUSIONS GENERALES

1 - Toute présence de carbone libre (C_1 ou C_2) sur le nickel restreint le domaine de carburation.

2 - Le carbone C_1 (décomposition thermique de Ni_3C) nuit considérablement à la reformation du carbure. La quatrième carburation est pratiquement impossible alors que le taux de C_1 est voisin de 15 %.

3 - Le carbone C_2 (dismutation de l'oxyde de carbone), déposé en absence de toute formation stable de carbure, c'est-à-dire déposé dans le domaine de température III, annule rapidement toute possibilité de carburation ultérieure.

Le schéma proposé par Nagakura (frittage en cours de carburation, fracture au cours de la décomposition du carbure) nous paraît pouvoir être retenu. Il a le mérite d'apporter une explication simple à un phénomène très complexe en première analyse.

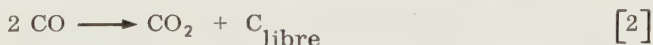
CHAPITRE VII

DISMUTATION CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE CARBONE

I - INTRODUCTION

A - Protocole expérimental

Nous allons maintenant étudier la décomposition catalytique de CO :



Nous avons tenu à l'étudier dans le même appareillage et les mêmes conditions expérimentales que la carburation afin de mieux saisir la continuité des deux réactions, et de pouvoir éventuellement utiliser les techniques magnétiques.

Dans l'enceinte à volume constant l'équation globale correspond simultanément à une prise de poids en carbone libre et une diminution de la pression totale. Nous pouvons suivre la prise de poids à la balance et la diminution de pression à l'aide d'un manomètre associé à un cathétomètre au $\frac{1}{50}^{\circ}$ mm.

Nous vérifions naturellement qu'il y a proportionnalité entre ces deux grandeurs, comme le montrent quelques relations simples dont nous nous servirons par ailleurs.

Soit : N_0 le nombre de molécules d'oxyde de carbone à l'instant initial.
 N le nombre de molécules décomposées au temps t .
 V le volume de l'appareillage étalonné à 12,6 litres.
 P_0 la pression initiale.
 P_{CO} la pression partielle de CO au temps t .
 P_{CO_2} la pression partielle de gaz carbonique CO_2 au temps t .
 P la pression totale au temps t .

Nous pouvons écrire :

$$\left. \begin{aligned} P_0 &= N_0 \frac{RT}{V} \\ P_{CO} &= (N_0 - N) \frac{RT}{V} \\ P_{CO_2} &= \frac{N}{2} \frac{RT}{V} \\ P &= P_{CO} + P_{CO_2} = (N_0 - \frac{N}{2}) \frac{RT}{V} \\ P_0 - P &= \frac{N}{2} \frac{RT}{V} \end{aligned} \right\} (1_{VII})$$

La diminution de pression est proportionnelle au nombre de molécules de CO décomposées. Nous avons calculé qu'une diminution de pression globale de 1 mm correspond à une prise de poids de 8,3 mg.

Si on appelle α le taux de la réaction ($\alpha = \frac{N}{N_0}$), on peut écrire :

$$\left. \begin{aligned} P_{CO} &= (1 - \alpha) P_0 \\ P_{CO_2} &= \frac{\alpha}{2} P_0 \\ P &= (1 - \frac{\alpha}{2}) P_0 \\ P_0 - P &= \frac{\alpha}{2} P_0 = P_{CO_2} \end{aligned} \right\} (2_{VII})$$

Aux températures d'expérience, la décomposition catalytique de CO est une réaction pratiquement quantitative : la diminution totale de pression (pour $\alpha = 1$) est donc $\frac{P_0}{2}$ mm Hg et elle correspond à une prise de poids en carbone de $\frac{P_0}{2} \cdot 8,3$ mg.

La méthode pondérale présente l'avantage d'un enregistrement continu et d'une grande précision. Aussi calculerons-nous toujours le taux de dismutation α par le rapport de la prise de poids au temps t (M) sur la prise de poids totale ($M_\infty = \frac{P_0}{2} \cdot 8,3$ mg)

$$\alpha = \frac{M}{M_\infty} \quad (3_{VII})$$

La plupart des essais relatifs à ce chapitre sont effectués sur des

échantillons de 100 mg de nickel (obtenus "in situ" à partir de 325 mg de formiate dihydraté) et pour des pressions initiales variant de 4 mm Hg à 100 mm Hg ; le dépôt de carbone libre peut aller de 16 à 400 mg,

Nous nous proposons principalement une étude qualitative des mécanismes en cause. Nous utiliserons plus particulièrement les données initiales car il est évident que l'importance du volume de l'appareil présente, pour une étude quantitative, deux inconvénients :

- a) longueur des manipulations,
- b) absence de circulation intérieure des réactifs gazeux.

B - Remarques préalables - Bibliographie

Nous avons déjà signalé dans le chapitre III figure 8 que la dismutation de CO se présente très différemment dans les domaines de températures II et III. C'est pourquoi deux études séparées ont été effectuées.

Le but de l'étude est de connaître le rôle catalytique des trois phases solides en cause : nickel, carbure, carbone libre.

En ce qui concerne le rôle du carbone libre, nous avons effectué l'expérience préalable suivante :

Un échantillon de nickel est traité par l'oxyde de carbone à 350° C jusqu'à ce que le dépôt de carbone libre soit voisin de 300 mg. Ce nickel carboné est lavé à l'eau régale jusqu'à élimination complète du nickel (disparition totale du ferromagnétisme). Nous vérifions alors, en portant le carbone à 350° C en présence de CO, que l'élimination du nickel annule toute décomposition catalytique de CO sur le carbone restant.

Nous admettons que la décomposition de CO a lieu à l'interface Ni/C. D'ailleurs le phénomène diffusionnel de CO à travers le carbone manifeste ses effets par les caractères cinétiques de la réaction à basse pression ($P_0 < 50$ mm Hg).

En précisant la surface catalytique, cette hypothèse, qui est d'ailleurs celle de Bromley (2), permet de faire appel aux lois cinétiques classiques de catalyse hétérogène. L'hypothèse d'une décomposition de CO à la surface du carbone, où quelques monocristaux de nickel provenant du grain initial auraient fait leur apparition, est écartée.

En ce qui concerne la formation de carbone libre à partir des atomes de carbone résultant de la dismutation de CO, beaucoup d'hypothèses peuvent être avancées :

Soit le carbone libre s'accumule à l'emplacement même de la décomposition de CO, soit l'atome de carbone produit par cette décomposition diffuse à une distance appréciable de la surface métallique. Gwathmey, Cox et Lawless (62) abordent une discussion sur ce point mais leurs résultats expérimentaux ne permettent pas de préciser le mécanisme exact de la formation de carbone libre.

Les auteurs montrent, par microscopie électronique sur monocristal, que le carbone ne se dépose pas sur les faces 100 et 110 du nickel et que l'activité de différents alliages Ni-Cu diminue jusqu'à disparaître lorsque la bande d du nickel se remplit. A 550° C le carbone se dépose sous forme de filaments orientés. La diffraction électronique des dépôts de carbone précise qu'il s'agirait d'une sorte de carbone graphite dont la face hexagonale serait parallèle à la surface du métal.

Afin de préciser brièvement l'état du carbone libre déposé dans nos conditions expérimentales, nous avons effectué le diagramme de rayons X d'un échantillon traité à 350° C pendant 160 heures sous pression d'oxyde de carbone initialement égale à 70,25 mm Hg et comportant 223 mg de carbone pour 100 mg de nickel (spectre n° 4 figure 41).

TABLEAU VI

Intensité	d observé Å	d graphite ASTM Å	d Ni ASTM Å
M (large)	3,3831	3,37 (100)	
F	2,0281		2,03 (100)
M	1,7580		1,76 (42)
M	1,2437		1,25 (21)

Aux raies du nickel s'ajoute une raie large d'intensité notable qui s'interprète facilement comme la raie 002 du graphite hexagonal.

La périodicité, $d = 3,37 \text{ Å}$, représente la distance entre deux couches successives d'atomes de carbone. On ne peut s'attendre à observer les autres raies du graphite car leurs intensités relatives (notées en indice et entre parenthèses) sont beaucoup trop faibles [1,68 (8) et 2,04 (3)]. La largeur de la raie traduit vraisemblablement une faible taille des cristallites de carbone dans la direction perpendiculaire aux plans (002).

Nous remarquons qu'en dépit du traitement prolongé par CO, le nickel reste effectivement présent à l'état cristallisé. Il n'y a pas dispersion des atomes de nickel dans la masse du carbone. La courbe thermomagnétique de cet échantillon carboné est tout à fait identique à celle du nickel de départ.

II - DISMUTATION DE CO DANS LE DOMAINE II

Dans l'intervalle de température 300-330° C (domaine de coexistence carbure.carbone libre) deux problèmes retiendront notre attention :

- Le rôle du carbure de nickel.
- L'interprétation de l'allure autocatalytique et de la forte énergie d'activation qui caractérise la réaction (chapitre III figure 8).

A - Ni_3C non catalyseur

Il est intéressant de résumer quelques opinions précédemment émises sur ce sujet :

Bahr T. et Bahr H.A. (1) pensent que le carbure Ni_3C est le véritable catalyseur de la dismutation de CO. Dans le même sens, Koerber (63) vérifie sur le fer que l'addition de cémentite à une poudre de fer accélère la décomposition alors que l'addition de graphite ne produit aucun effet.

Au contraire Baukloh et collaborateurs (64) effectuent une étude générale sur le fer, cobalt, nickel. Ils remarquent que le taux de réaction croît pendant la première heure puis décroît ensuite et ils attribuent la diminution d'activité à la formation de quantités croissantes de carbures. Toutefois leurs conclusions restent vagues et leurs expériences ont surtout été réalisées sur le cobalt et sur le fer.

En fait il est possible de penser que les carbures des catalyseurs Fe, CO, Ni, se comportent très différemment vis-à-vis de la décomposition de l'oxyde de carbone :

D'après A.N. Bashkirov (20) et J. Hui (21), le carbure de Hägg Fe_5C_2 serait catalyseur de cette décomposition.

D'après Hofer, Peebles et Bean (61), le carbure de cobalt Co_2C est nettement moins catalyseur que le cobalt lui-même.

Enfin, d'après nos résultats, le carbure de nickel Ni_3C ne serait pas catalyseur.

Il est intéressant de détailler les résultats obtenus récemment sur le fer par J. Hui afin de les comparer aux nôtres plus directement. Cet auteur montre, qu'au-delà d'une certaine température, la formation initiale (autocatalytique) du carbure Fe_5C_2 s'accompagne simultanément d'un dépôt de carbone libre à vitesse croissante, si bien que la vitesse globale présente deux maxima avant la fin de la carburation. Le carbure Fe_5C_2 est donc catalyseur de la dismutation. Une précarburation du fer augmente considérablement la vitesse du dépôt de carbone libre. Par contre la transformation ultérieure de Fe_5C_2 en Fe_3C diminue le taux de réaction : Fe_3C serait plutôt inhibiteur du processus catalytique.

Comparons directement ceci au cas du nickel :

Au-delà d'une certaine température, la formation du carbure Ni_3C ne s'accompagne pas d'un dépôt de carbone libre, mais elle précède ce dépôt dont elle est séparée par un point d'inflexion pour le taux de 6,8 % environ. Ce fait même prouve que le carbure ne peut être catalyseur de la décomposition : le

dépôt de carbone serait dans ce cas simultané.

Par ailleurs un échantillon précarbure totalement pendant 65 h à 260° C se comporte à 315° C de façon identique à un échantillon traité directement par CO à 315° C (la courbe en tirets figure 30 est identique à la courbe en trait plein au-delà du point d'inflexion).

Ces quelques remarques confirment, s'il était besoin, les résultats de notre étude magnétique chapitre IV paragraphe II B :

- Le carbure de nickel Ni_3C est diamagnétique donc probablement inapte à la catalyse.

- L'échantillon ne paraît totalement carbure qu'en raison d'une infime décomposition superficielle en nickel catalyseur. D'ailleurs le domaine II est en réalité très réduit. Nous avons noté que la carburation devient très vite incomplète et que le point d'inflexion est remplacé par un simple changement de pente assez flou. Notre étude de décomposition catalytique dans le domaine II se

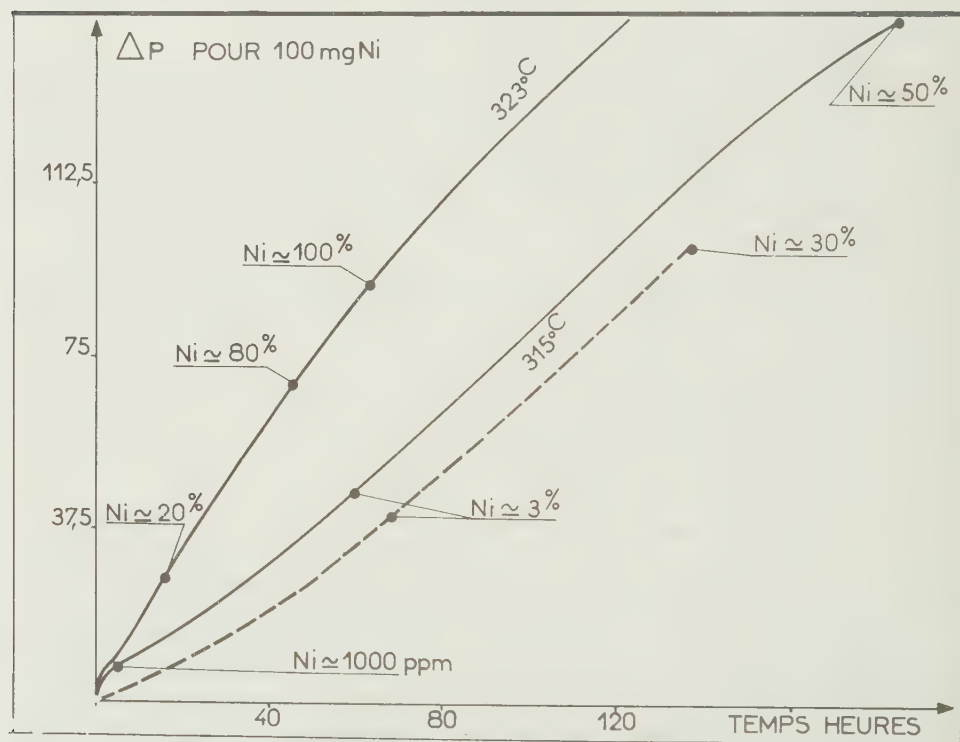


Fig. 30.

Etude de l'action de CO dans le domaine de température II

————— : sur le nickel pur

----- : sur un échantillon précarbure à 260° C

résumera en fait aux températures de 315° et 323° C. En-dessous de 315° C le dépôt de carbone est infiniment lent. Au-dessus de 325° C l'allure autocatalytique disparaît rapidement.

B - Etude de la réaction

Sur 100 mg de nickel ex formiate et pour une pression initiale de 72mm Hg permettant un dépôt de carbone libre de 300 mg, nous avons poursuivi la réaction bien au-delà du point d'inflexion. Les courbes obtenues à 315° et 323° C (figure 30) présentent pendant une partie du temps une allure autoaccélératrice.

Avant d'essayer une étude cinétique qui tenterait de relier le dépôt de carbone aux grandeurs croissantes (par exemple la pression partielle de CO_2 ...) il convient de vérifier si la phase solide (carbure-traces de nickel) ne se modifie pas en cours de réaction. Grâce à la sensibilité des données magnétiques qui permettent de déceler les moindres traces de ferromagnétisme, on peut vérifier que ce ferromagnétisme, minimum au point d'inflexion, augmente ensuite régulièrement. (C'est ce qui était représenté sur la partie pointillée de la courbe figure 20). Au-delà d'un certain taux de nickel reformé (5 % environ) il faut faire appel au test hydrogénéation pour chiffrer le nickel présent. Ce test présente l'inconvénient de stopper la manipulation. Il faut réaliser plusieurs manipulations identiques pour suivre grossièrement la décomposition du carbure sous-jacent en particulier sur la courbe 323° C.

L'évaluation du magnétisme et les données d'hydrogénéation nous ont permis, sur la figure 30, de doser approximativement le nickel élémentaire à certain point de la réaction.

En conclusion le carbure de nickel se décompose en nickel ferromagnétique au cours du dépôt de carbone libre.

On pourrait s'étonner de cette décomposition presque immédiate du carbure dans les mêmes conditions de température et de pression où il vient d'être réalisé. Ici encore il s'agit d'une interprétation cinétique qui découle des résultats acquis chapitre VI paragraphe I :

On a vu en effet que la présence de carbone libre annule toute reformation de carbure au-delà de 290° C, ce qui s'explique par une diminution de l'accessibilité et de la vitesse de chimisorption de CO, donc une diminution de la vitesse de carburation qui devient alors plus lente que la décomposition du carbure.

Dans ces conditions, à 315° et 323° C, le carbure sous-jacent peut effectivement se décomposer en nickel dès que le dépôt de carbone libre a commencé. L'augmentation de la surface active, constituée par le nickel, explique l'autoaccélération de la décomposition catalytique de CO. Il est possible que, dans les premiers instants, la création d'une interface de carbone contribue

également à accélérer la dismutation.

Au-delà d'un certain taux de reformation du nickel la vitesse de réaction ne dépend plus que de la phase gazeuse : elle diminue régulièrement avec la diminution de pression de CO dans l'appareillage. Au-dessus de 325°C l'autoaccélération disparaît rapidement car la décomposition du carbure dépend de la température et elle s'effectue alors très rapidement. Par contre à 315°C nous avons pu obtenir un dépôt de carbone libre de 100 mg alors que le carbure est seulement décomposé à 50 %.

Considérons maintenant l'énergie d'activation de cette dismutation catalytique dans le domaine II. Les données initiales, nous l'avons vu d'après la figure 8, permettent de l'évaluer à $65 \pm 10 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. Ceci semble s'expliquer ainsi : la vitesse de décomposition de CO dépend de la réaction de surface mais elle est avant tout proportionnelle à la valeur de la surface active. Pour un avancement donné de la réaction, choisi en début de dismutation catalytique au-delà du point d'inflexion (10 % dans le cas de la figure 8), la surface active peut dépendre de la température par un terme qui fait intervenir l'énergie d'activation de la décomposition de Ni_3C . Or celle-ci est voisine de $50 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. Il paraît donc normal que l'énergie d'activation du dépôt de carbone dans le domaine II soit à peu près égale à la somme de l'énergie d'activation de décomposition du carbure et de celle de la réaction catalytique sur nickel que nous étudierons plus loin et qui est de l'ordre de 8 Kcal.mole^{-1} .

III - DISMUTATION DE CO DANS LE DOMAINE III

Il est possible d'envisager la formation de carbone libre par l'enchaînement des processus intermédiaires suivants :

- ① adsorption de CO
- ② décomposition en surface avec formation de carbone adsorbé
- ③ désorption du gaz carbonique
- ④ $\text{C}_{\text{adsorbé}} \longrightarrow \text{C}_{\text{libre}}$

Si la décomposition a effectivement lieu à l'interface Ni-C comme nous l'avons admis, les stades intermédiaires sont précédés de la diffusion de CO à travers la couche de carbone, cette étape constituant le processus ①.

Tous les essais sont effectués sur 100 mg de nickel ex formiate préparé in "situ", représentant une surface spécifique de $0,8 \text{ m}^2$. Les pressions initiales de CO varient entre 3,1 et 100 mm Hg. La figure 31 représente, pour différentes pressions initiales, une partie des prises de poids :

- au-dessous de 24 mm Hg les courbes présentent l'aspect caractéristique des courbes de diffusion [processus ①], c'est-à-dire un net ralentissement dû à l'intervention d'un phénomène de diffusion ;

- au-dessus de 41,7 mm Hg, la vitesse initiale ne manifeste aucune

diminution nette.

Si on représente maintenant, pour ces deux domaines ainsi définis, le taux de réaction α (exprimé par 3_{VII}) en fonction du temps, on obtient les deux figures 32 et 33.

La courbe en tirets sur la figure 33 caractérise parfaitement le passage d'un domaine à l'autre.

Ces deux domaines font l'objet d'une étude distincte mais auparavant on s'intéresse plus spécialement au "début de la réaction" dont l'étude est facilitée par nos conditions expérimentales pour deux raisons :

- la lenteur des réactions permet une mesure précise de P_0 ,
- le principe de l'enregistrement continu permet le calcul des prises de poids au temps "zéro" avec la même précision qu'en cours de réaction.

Ce que nous appelons "début de réaction" correspond, en fait, au domaine du rectangle tracé sur la figure 31.

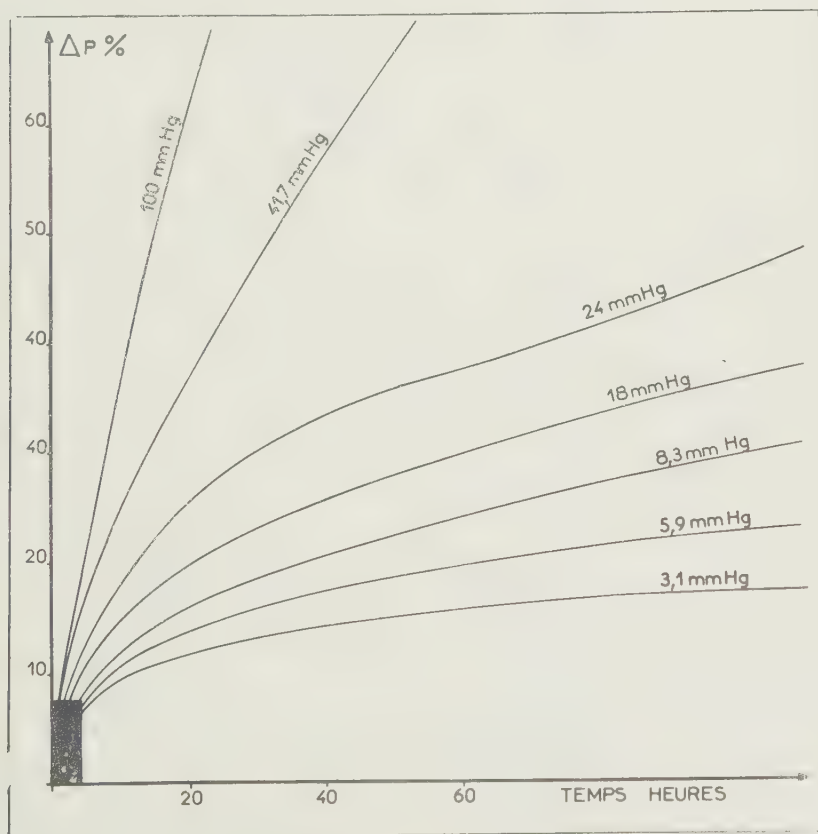


Fig. 31.

Gains de poids en carbone pour différentes pressions initiales

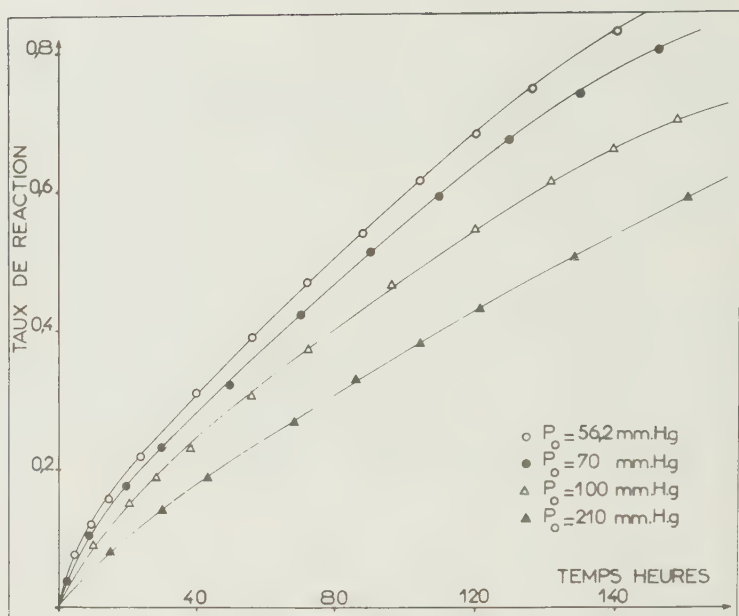


Fig. 32.

Taux de décomposition catalytique en fonction du temps pour $P_0 > 50 \text{ mm Hg}$

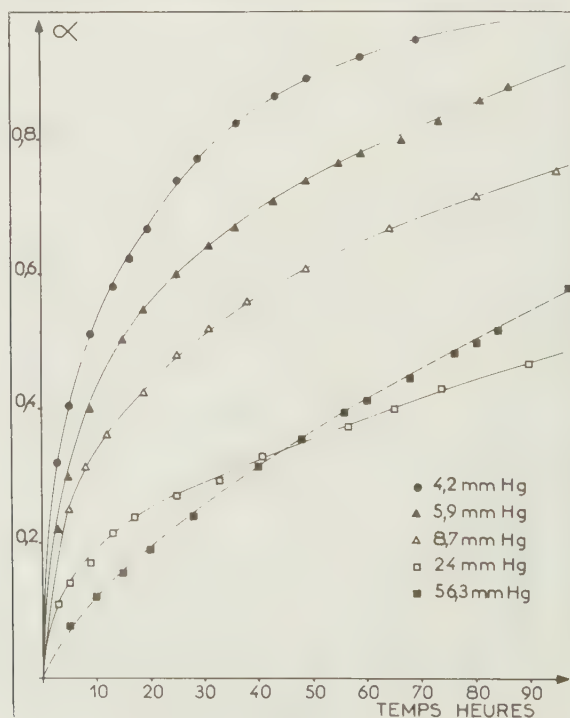


Fig. 33.

Taux de décomposition catalytique en fonction du temps pour $P_0 < 50 \text{ mm Hg}$

A - Caractères cinétiques en début de réaction

1 - Considérations générales -

Nous abordons cette étude en tenant compte de l'hypothèse précédemment avancée chapitre VI paragraphe III au sujet des essais de deuxième carburation :

Pour un nickel traité par CO au-dessus de 340°C , il y a, dès les premiers instants, précipitation de carbone libre C_2 entre les cristallites de nickel qui demeurent par la suite fortement agglomérés ; l'accessibilité de la surface du nickel diminue, la surface active elle-même diminue fortement.

Cette hypothèse est étayée par l'analyse des données expérimentales portées sur la figure 34, pour différentes températures entre 350°C et 420°C et pour une pression initiale de 71 mm de CO :

- On note en effet que la vitesse de réaction subit une forte diminution

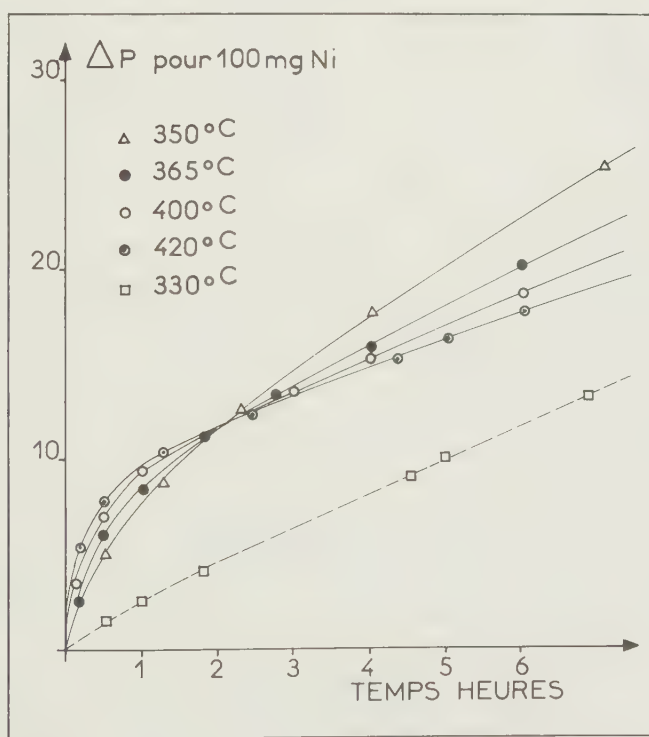


Fig. 34.

Détail des prises de poids en début de réaction pour différentes températures entre 350°C et 420°C - $P_0 = 71$ mm Hg

entre 5 et 10 % de carbone libre formé. Au-delà de 10 % la vitesse ne varie que lentement et régulièrement (en fonction de la diminution de pression de CO, semble-t-il) ; le catalyseur a atteint une "activité constante".

- Si le nickel utilisé a été préalablement traité par CO, il est initialement associé à une certaine quantité de carbone libre; la vitesse au temps zéro correspond alors à la valeur "stable" atteinte pour les essais sur nickel pur au-delà d'un taux réactionnel correspondant à 10 % de carbone libre environ (courbe en tirets figure 34). Cette remarque élude toute explication basée sur une forte inhibition par le gaz carbonique formé.

- Enfin on peut admettre que, la température accentuant l'agglomération des cristallites et le frittage, l'énergie apparente d'activation puisse présenter une valeur négative au-delà d'une formation de carbone de 10 % (figure 34).

Le tableau suivant (VII) compare à 350° C la vitesse au temps zéro déduite de la réaction pendant les dix premières minutes et la vitesse de réaction pour un taux de carbone voisin de 10 %.

TABLEAU VII

Pression initiale P_0 en mm Hg	100	71	56,3	5,9
Vitesse au temps zéro V_0 en mg.mn ⁻¹	0,317	0,24	0,23	0,11
Vitesse pour le taux de carbone 10 % en mg.mn ⁻¹	0,08	0,05	0,045	0,018

Dans l'ensemble, quelle que soit la valeur de P_0 , la vitesse pour 10 % de carbone libre n'est plus que le $\frac{1}{5}$ de V_0 , à 350° C.

2 - Energie d'activation au temps zéro -

Pour la pression initiale $P_0 = 71$ mm Hg, l'étude a été effectuée entre 350° et 420° C (tableau VIII).

TABLEAU VIII

Température	350	365	380	400	420
V_0 en mg.mn ⁻¹	0,24	0,246	0,284	0,355	0,37

En portant $\text{Log } V_0$ en fonction de $\frac{10^3}{T}$ on obtient une énergie d'activation de $7,5 \text{ Kcal.mole}^{-1} \pm 1,5$.

Pour la pression initiale 4,2 mm Hg une étude analogue fournit l'énergie d'activation de 8 Kcal.mole^{-1} :

TABLEAU IX

Température	320	330	350	380
V_0 en mg.mn^{-1}	0,065	0,07	0,09	0,117

3 - Etude de l'ordre initial -

Si n'est l'ordre par rapport à CO, la vitesse initiale peut être exprimée par l'expression :

$$\left(- \frac{dP_{\text{CO}}}{dt} \right)_{t=0} = K P_0^n \quad (4_{\text{VII}})$$

TABLEAU X

Pression initiale mm Hg	Vitesse initiale mg mn^{-1}	Pression initiale mm Hg	Vitesse initiale mg mn^{-1}
2,9	0,068	18,3	0,18
3,1	0,074	24	0,2
3,5	0,077	52,4	0,26
4,2	0,09	56,3	0,25
4,8	0,09	70,25	0,26
5,9	0,11	98,7	0,317
8,7	0,128	210	0,33

Entre 2,9 et 210 mm Hg l'ordre au temps zéro est déterminé en portant le logarithme des vitesses initiales expérimentales en fonction du logarithme de la pression initiale (figure 35). La droite moyenne conduit à la valeur 0,45 qu'il semble logique d'assimiler à 1/2 en raison des erreurs expérimentales.

$$n = \frac{1}{2} \quad (5_{\text{VII}})$$

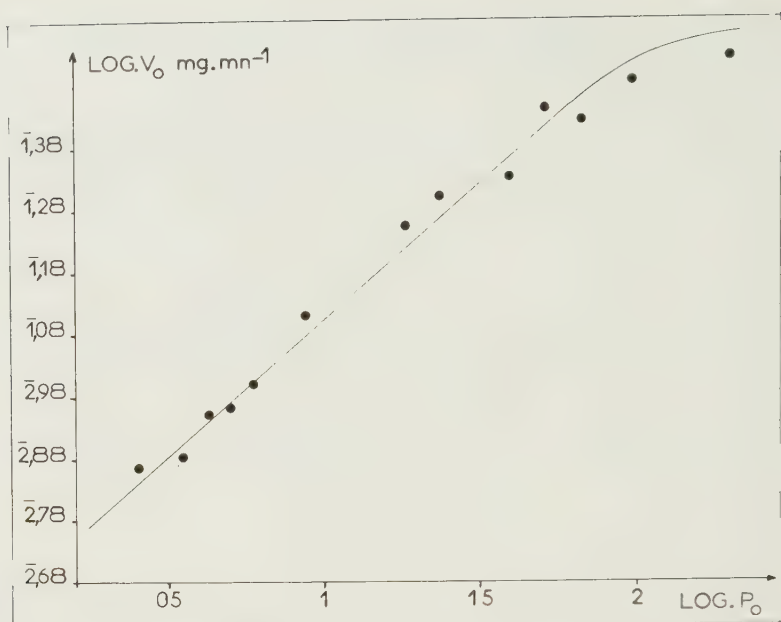


Fig. 35.

Etude de l'ordre initial

Deux interprétations se présentent :

- Toute valeur de $n \neq 0$ signifie que la surface du catalyseur n'est pas saturée par le réactif et que l'oxyde de carbone n'est pas fortement adsorbé.
- La valeur $\frac{1}{2}$ peut s'interpréter par une adsorption de CO en deux sites.

Si on devait admettre l'équilibre d'adsorption, l'isotherme de ce gaz selon le modèle de Langmuir serait alors représenté par :

$$\theta_{CO} = \frac{\lambda \sqrt{P_{CO}}}{1 + \lambda \sqrt{P_{CO}}} \quad (6_{VII})$$

θ_{CO} représente le recouvrement de la surface par l'oxyde de carbone.

λ est le coefficient d'adsorption de CO de la forme $Ae^{-E_A/RT}$ si E_A est la chaleur d'adsorption de CO.

Nous avons négligé au dénominateur le terme qui ferait intervenir le gaz carbonique formé car nous verrons que ce gaz est plus faiblement adsorbé que CO. Nous pouvons même négliger au dénominateur $\lambda \sqrt{P_{CO}}$ devant 1 puisque CO n'est pas fortement adsorbé :

$$\theta_{CO} = \lambda \sqrt{P_{CO}} \quad (7_{VII})$$

En cours de réaction l'ordre peut être différent de l'ordre initial,

particulièrement dans le cas où la réaction est inhibée par certains de ses produits. A ce sujet une brève étude sur l'influence du gaz carbonique a été effectuée : la figure 36 montre que la présence d'un piège à la température de l'azote liquide (tension de vapeur de CO_2 inférieure à 10^{-8} mm Hg) ne se traduit pas par une augmentation de vitesse de la réaction et que l'introduction de CO_2 gazeux à l'instant initial ne se traduit pas par un ralentissement. Dans ce dernier cas, nous avons remarqué qu'en injectant la pression de CO_2 préalablement à la pression de CO , la vitesse, ralentie au cours des dix premières minutes dans la proportion de 1 à $\frac{1}{3}$, reprend ensuite petit à petit (et avant un taux de carbone de 6 %) la valeur qu'elle avait en absence de CO_2 gazeux : l'oxyde de carbone, plus fortement adsorbé dans les conditions de l'expérience, élimine le gaz carbonique de la surface catalytique. CO_2 n'est pas inhibiteur de la réaction.

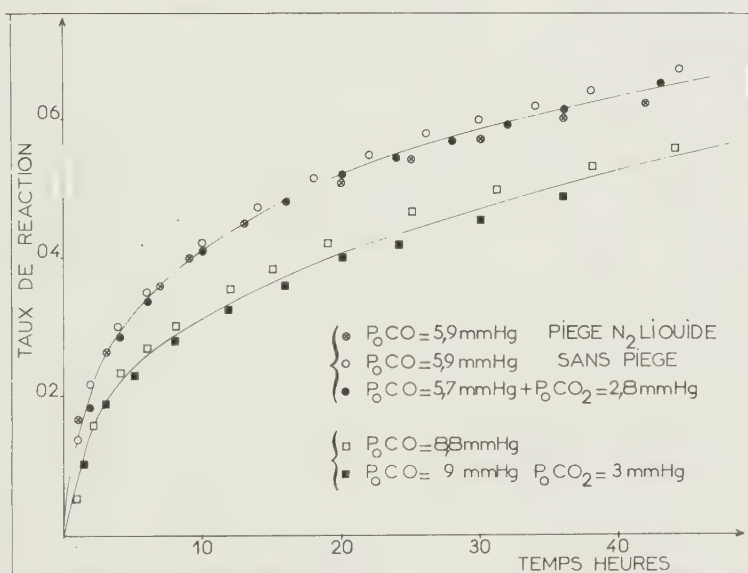


Fig. 36.

Etude de l'inhibition par CO_2

B - Dismutation de CO pour $P_0 > 50$ mm Hg

1 - Données cinétiques -

Au-delà de 10 % de carbone libre déposé sur le nickel, nous avons admis une stabilisation de l'activité de la masse de contact. Il est intéressant

alors de vérifier si l'ordre 1/2 trouvé initialement peut valablement rendre compte des caractères cinétiques de l'ensemble de la réaction.

Nous pouvons d'abord remarquer sur les courbes figure 32 que le temps de demi-réaction s'exprime par :

$$t_{\frac{1}{2}} = K \sqrt{P_0} \quad (8_{VII})$$

ce qui est en accord avec l'expression générale

$$t_{\frac{1}{2}} P_0^{n-1} = K \text{ pour } n = \frac{1}{2}$$

TABLEAU XI

P_0	56,3	70,25	98,7	220
$\sqrt{P_0}$	7,5	8,38	10	14,5
$t_{\frac{1}{2}}$ (heures)	80	88	106	147
$\frac{t_{\frac{1}{2}}}{\sqrt{P_0}}$	10,6	10,5	10,6	10,1

La vitesse de dismutation de CO doit s'exprimer par :

$$-\frac{dP_{CO}}{dt} = K \sqrt{P_{CO}} \quad (9_{VII})$$

En intégrant on obtient

$$\sqrt{P_0} - \sqrt{P_{CO}} = Kt \quad (10_{VII})$$

$$\sqrt{P_0} \left[1 - \sqrt{\frac{P_{CO}}{P_0}} \right] = Kt \quad (11_{VII})$$

A l'aide des expressions (2_{VII}) rappelées au début de ce chapitre, paragraphe 1

$$\sqrt{P_0} \left[1 - \sqrt{1 - \alpha} \right] = Kt \quad (12_{VII})$$

$$1 - \sqrt{1 - \alpha} = \frac{K}{\sqrt{P_0}} t = K't \quad (13_{VII})$$

La figure 37 montre que cette loi est bien vérifiée par les données expérimentales. De plus le coefficient de vitesse K' déduit de la pente des droites obtenues est inversement proportionnel à $\sqrt{P_0}$ en accord avec l'expression (13_{VII}) tableau XII .

TABLEAU XII

P_0 mm Hg	56,3	70,25	98,7	220
K' en heure ⁻¹	$0,346 \cdot 10^{-2}$	$0,313 \cdot 10^{-2}$	$0,26 \cdot 10^{-2}$	$0,19 \cdot 10^{-2}$
$K' \sqrt{P_0}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$

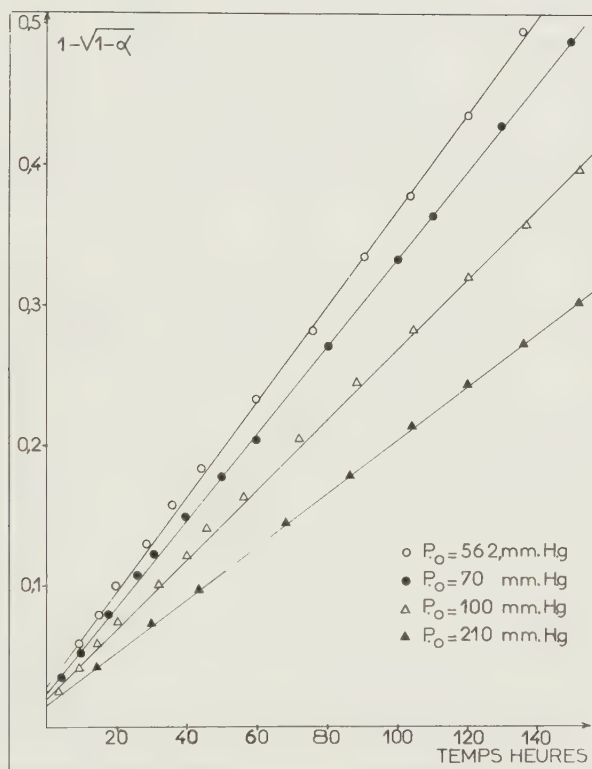


Fig. 37.

Loi cinétique vérifiée par les courbes de la Fig. 32

2 - Energie d'activation -

L'étude de l'énergie d'activation a été effectuée entre 330° et 420° C.

Pour la courbe à 330° C, le nickel utilisé est prétraité par CO à 350° C et comporte 10 % de carbone libre, afin d'éviter tout risque de carburation. Le début de cette courbe est d'ailleurs représenté en tirets sur la figure 34.

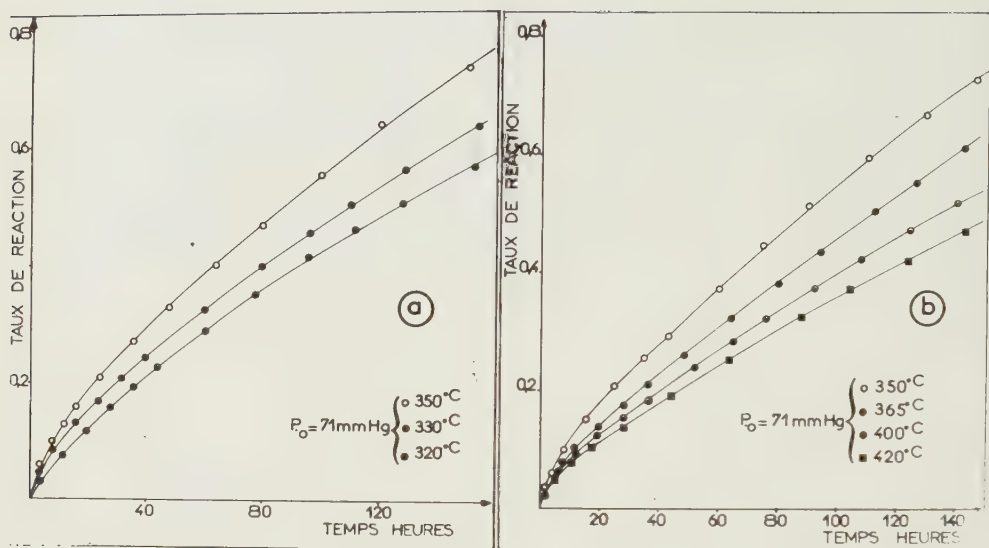


Fig. 38.

Etude de la décomposition catalytique en fonction de la température

- (a) $T < 350^\circ \text{C}$
- (b) $T > 350^\circ \text{C}$

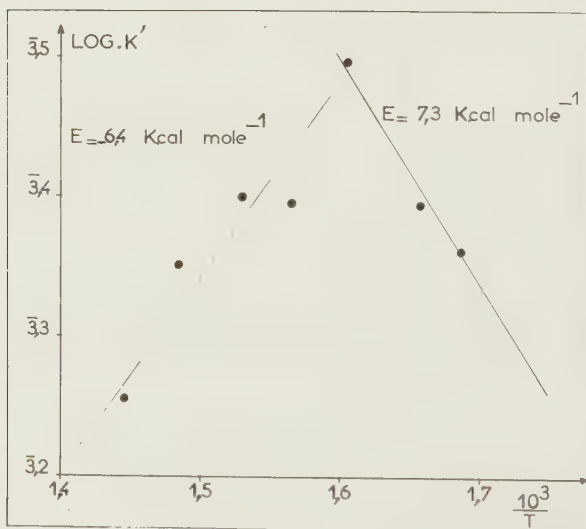


Fig. 39.

Energie d'activation de la réaction entre 330° C et 420° C

Entre 330° et 420° C, sous pression initiale de 71 mm Hg, les courbes obtenues sont représentées sur les figures 38 (a) et 38 (b) : la vitesse de réaction est maximum à 350° C.

L'énergie d'activation est déduite des coefficients K' . La figure 39 montre qu'elle est positive en-dessous de 350° C et négative au-dessus.

Cette inversion vers 350° C, c'est-à-dire précisément au voisinage du point de Curie du nickel, pourrait être interprétée comme une forte diminution de l'activité catalytique de la phase solide correspondant au passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique c'est-à-dire à la disparition des domaines de Weiss. Hedwall et collaborateurs (65) ont fortement étudié les systèmes catalytiques au voisinage des points de Curie. Nous serions tentés d'admettre que la décomposition de CO constitue un nouvel exemple de ce qui est souvent appelé "l'effet d'Hedwall". Mais l'étude des données initiales a montré que l'énergie d'activation ne subit au temps zéro aucune discontinuité et qu'elle est, entre 340° et 420° C, de l'ordre de 7,5 Kcal.mole⁻¹. Dans ces conditions il est plus logique d'admettre, au-dessus de 350° C, l'influence de la température sur l'importance du frittage et la diminution de la surface active accessible aux réactifs.

Bauklov et collaborateurs (64) ont déjà signalé l'existence d'un maximum de vitesse se situant respectivement vers 350°, 550°, 700° C, pour la dismutation de CO sur le nickel, fer, cobalt.

Plus récemment J. Hui (21) vérifie un maximum d'activité du fer vers 500°-550° C et Loksha (66), dont le catalyseur est constitué par une lame d'acier doux, note, au-delà de ce premier maximum, l'existence d'un deuxième vers 800° C, qu'il attribue à une activation du carbone par diffusion de fer à partir de la surface métallique.

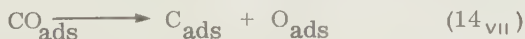
3 - Interprétation de l'expression cinétique (9_{vII}) -

Les processus superficiels susceptibles de déterminer la cinétique sont :

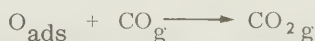
- l'adsorption de CO,
- la réaction des espèces adsorbées.

Il est évidemment difficile de connaître l'importance relative de chacun puisque les essais statiques d'adsorption sont impossibles à la température où CO se décompose.

L'hypothèse générale de Langmuir, Hinshelwood qui sert de postulat à la cinétique classique (67), consiste à admettre que l'étape lente est un processus exclusivement superficiel ayant lieu dans la phase adsorbée. Dans ce cas, admettons que la réaction de surface soit de la forme :



suivie de la réaction :



Soit k le coefficient de vitesse et E l'énergie d'activation de la réaction de surface :

$$-\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k \theta_{CO} \quad (15_{VII})$$

$-\frac{d\theta_{CO}}{dt}$, vitesse de disparition des moles adsorbées à la surface catalytique, est proportionnelle à $-\frac{dP_{CO}}{dt}$ par l'intermédiaire d'un coefficient k' .

Compte tenu de l'ordre $\frac{1}{2}$, θ_{CO} s'exprime par l'isotherme de Langmuir selon (7_{VII})

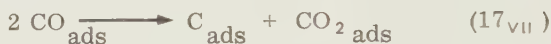
L'expression (15_{VII}) devient :

$$-\frac{dP_{CO}}{dt} = k' k \lambda_{CO} \sqrt{P_{CO}} = K \sqrt{P_{CO}} \quad (16_{VII})$$

Cette expression est effectivement la loi cinétique (9_{VII}) vérifiée par nos essais. L'énergie d'activation apparente, 7,5 Kcal. mole⁻¹, représente la différence entre l'énergie vraie de la réaction de surface E (coefficient k) et la chaleur d'adsorption E_A (coefficient λ_{CO}).

Remarques :

a - L'hypothèse de réaction de surface



conduirait à remplacer l'expression (15_{VII}) par la réaction :

$$-\frac{d\theta_{CO}}{dt} = K \theta_{CO}^2 \quad (18_{VII})$$

L'ordre de la relation serait alors 1.

b - Le mécanisme de Rideal



conduirait à un ordre de réaction égal à $\frac{3}{2}$. Il est également éliminé.

c - Si l'adsorption règle la cinétique, l'expression cinétique vérifiée par nos essais est valable. L'énergie d'activation apparente est alors l'énergie d'activation d'adsorption de CO. Aucune hypothèse n'est formulée par l'expression de la réaction de surface.

C - Dismutation de CO pour $P_0 < 20$ mm Hg

L'expression cinétique (13_{VII}) ne peut représenter les données expérimentales de la figure 33.

Le simple aspect des courbes de prises de poids nous a conduit à

admettre une influence, sur la vitesse, de la diffusion à travers la couche de carbone formée dans le domaine des faibles pressions initiales.

La figure 40 montre que les résultats expérimentaux sont bien représentés par l'expression :

$$1 - \sqrt{1 - \alpha} = K' \sqrt{t} \tag{20_{VII}}$$

L'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport au temps qui différencie l'expression (20_{VII}) de (13_{VII}) tiendrait compte de ce phénomène diffusionnel.

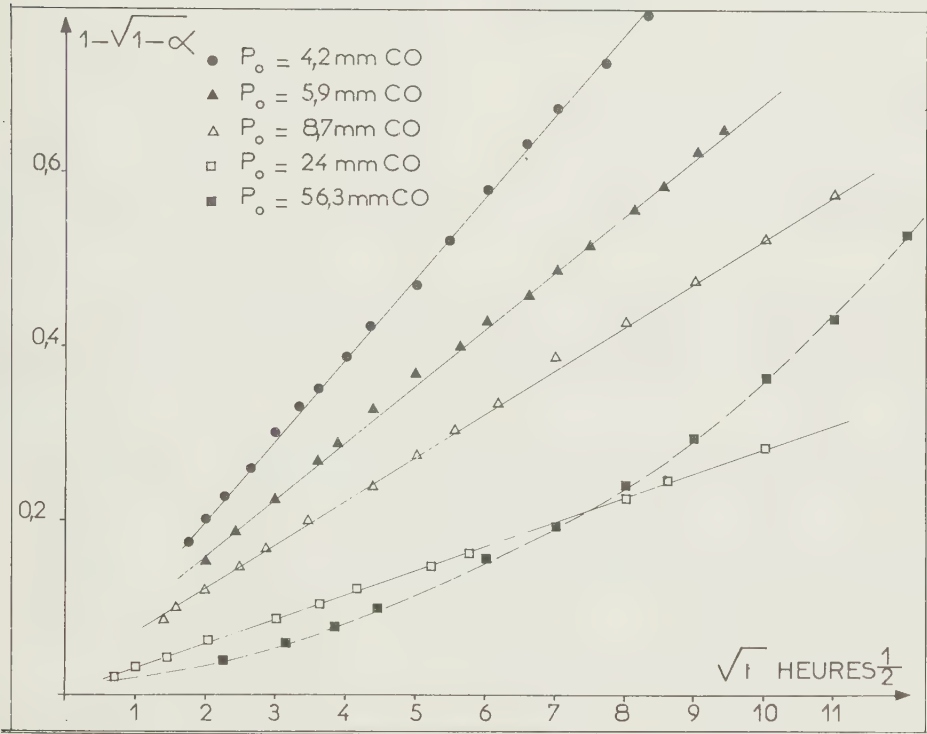


Fig. 40.

Loi cinétique vérifiée par les courbes Fig. 33
 La courbe en tirets -- montre que cette loi n'est pas valable pour $P_0 > 50 \text{ mm Hg}$

Nous vérifions par ailleurs que K' est inversement proportionnel à $\sqrt{P_0}$ (voir tableau XIII).

TABLEAU XIII

Pression initiale P_0	4,2	5,9	8,7	24
K' en heure $^{-\frac{1}{2}}$	0,085	0,064	0,048	0,032
$K'\sqrt{P_0}$	0,170	0,154	0,154	0,157

TABLEAU RECAPITULATIF DES ETUDES CINETIQUES

En conclusion des études cinétiques de la carburation et de la dismutation catalytique de l'oxyde de carbone effectuées chapitre IV et VII nous devons retenir deux processus intermédiaires susceptibles de déterminer la cinétique des réactions.

- ① Processus de surface : adsorption, décomposition de CO avec formation de carbone adsorbé.
- ② Réaction du carbone adsorbé avec le nickel
 - ②_a formation et grossissement des noyaux de la nouvelle phase
 - ②_b progression vers le centre du grain d'une interface de réaction.

L'aboutissement des processus réactionnels est le carbure Ni_3C , tant que la vitesse de décomposition de ce carbure métastable n'est pas supérieure à sa vitesse de formation.

Au-delà le carbone adsorbé se transforme en carbone libre.

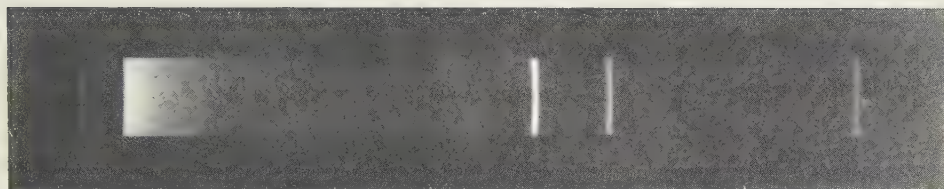
Un tableau récapitulatif résume les données cinétiques et permet de saisir la continuité d'action de l'oxyde de carbone sur l'ensemble du domaine de température étudié :

Température	Domaine I $T < 280^{\circ} \text{ C}$		Domaine II $280^{\circ} < T < 330^{\circ} \text{ C}$	Domaine III $T > 330^{\circ} \text{ C}$
Influence de la décomposition du carbure	Vitesse très faible formation de carbure		Formation de plus en plus limitée du carbure	Vitesse très grande Formation de carbone libre
Processus déterminant la cinétique	$T < 215$ (2 _b)	(2) $215 < T < 280$ (2 _a)	(2) et (1)	(1) Ordre par rapport à $\text{CO} = \frac{1}{2}$
Energie d'activation en cal.mole ⁻¹	40 000	22 000		7 500

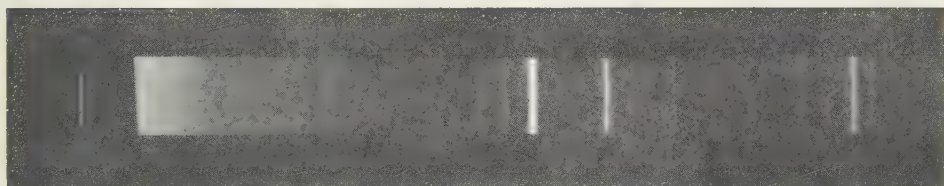
L'étape intermédiaire, déterminant la cinétique passe, lorsque la température augmente, du processus (2_b) au processus (2_a) puis au processus (1). Les valeurs décroissantes de l'énergie d'activation ponctuent très normalement cette progression : le processus de plus faible énergie d'activation est naturellement très rapide aux basses températures.

Les lois cinétiques vérifiées expérimentalement dans chacun des domaines ne sont que les expressions mathématiques des divers processus.

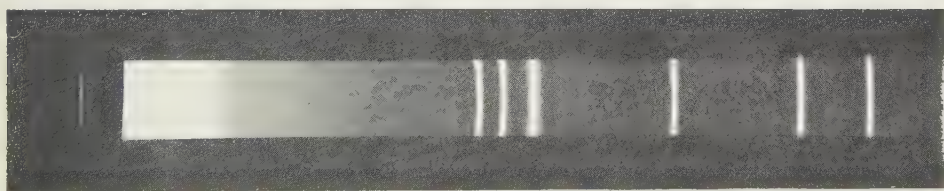
Le tableau traduit également la complexité du domaine II où la formation de carbure est de plus en plus limitée et où les processus (1) et (2) pourraient influencer simultanément sur la cinétique.



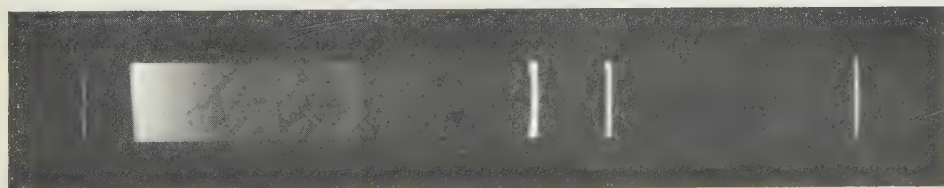
(1) NICKEL PUR



(2) NICKEL PARTIELLEMENT CARBURE (23%)



(3) CARBURE DE NICKEL



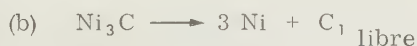
(4) NICKEL ET CARBONE LIBRE (300%)

Fig. 41



CONCLUSION

L'étude des systèmes nickel/carbone/carbure/oxyde de carbone a été effectuée par réaction de l'oxyde de carbone sur le nickel pur divisé ($8 \text{ m}^2/\text{g}$). Les équations réactionnelles qui rendent compte des nouvelles phases obtenues sont :



Sur la base d'études cinétiques et analytiques nous avons été amené à considérer trois domaines de températures :

- I : $T < 290^\circ \text{ C}$, formation unique de carbure [réaction (a)]
- II : $290^\circ < T < 330^\circ \text{ C}$, formation de carbure suivie de dépôt de carbone libre [réactions (a) et (c)] .
- III : $T > 330^\circ \text{ C}$, formation de carbone [réaction (c)]

Nous avons étudié les propriétés magnétiques et thermiques du carbure :

Ni_3C est apparemment diamagnétique. Cependant, s'il est préparé par action de CO sur le nickel dans le domaine II, l'analyse thermomagnétique manifeste un faible ferromagnétisme, croissant en fonction de la température. L'interprétation que nous en avons donnée est l'apparition de traces de nickel libre à la surface des grains de carbure. La dissociation catalytique de CO dans ce domaine peut être attribuée à la présence de ce nickel superficiel et non à

l'interface $\text{Ni}_3\text{C}/\text{CO}$.

Ni_3C , métastable à toutes températures, se décompose sous vide à vitesse appréciable dès 280°C en donnant un système de cristallites de nickel séparés par des flots de carbone libre (C_1). Les cristallites de nickel présentent les mêmes caractéristiques magnétiques que le nickel initial : point de Curie 358°C - même intensité d'aimantation.

Le nickel initial, celui résultant d'un traitement par CO dans le domaine III, et celui résultant de la décomposition thermique ou de l'hydrogénation du carbure, devraient présenter les mêmes caractères chimiques. En particulier nous avons étudié la réactivité de ces différents "nickel" vis-à-vis de l'oxyde de carbone.

Les systèmes étudiés sont les suivants :

- α) $\text{Ni} + \text{C}_1$ obtenu par la réaction (b)
- β) $\text{Ni} + \text{C}_2$ résultant d'une hydrogénation ménagée de $\text{Ni}_3\text{C} + \text{C}_2$
- γ) $\text{Ni} + \text{C}_2$ résultant de l'action de CO dans le domaine III.

Les caractères cinétiques des réactions de ces systèmes avec CO s'interprètent sur la base de deux facteurs distincts :

- diminution de l'interface "libre" Ni/CO
- diminution de l'accessibilité de l'interface Ni/C par diffusion du réactif gazeux à travers les fissures de la couche de carbone.

Toute présence de carbone libre réduit le domaine thermique de recarburation.

Le système β se recarburait beaucoup mieux que le système γ . Cela tient à un plus grand développement des interfaces libres $\text{Ni}-\text{CO}$, ménagé par la réduction de Ni_3C en nickel.

Le système α se recarburait moins bien que le nickel initial. Des carburations et décompositions successives conduisent à des systèmes $\text{Ni} + \text{C}_1$, $\text{Ni} + \text{C}_1 + \text{C}'_1$, etc... de moins en moins recarburables par disparition totale des interfaces libres directement accessibles par l'oxyde de carbone.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.A. BAHR, T. BAHR - Ber. Deutch. Chem. Gesell., **61**, 2177 (1928)
Ber. Deutch. Chem. Gesell., **63**, 99 (1930)
- (2) J. BROMLEY, R. F. STRICKLAND-CONSTABLE - Trans. Faraday Soc., **56**, 1492,1500 (1960)
- (3) O. BOUDOUART - Ann. Chim. Phys., **7**, 24.5 (1901)
- (4) T.F.E. RHEAD, R.V. WHELER - J. Chem. Soc., **97**, 2178 (1910)
- (5) L.C. BROWNING, P.H. EMMETT - J. Amer. Chem.Soc.,**74**,1680 (1952)
- (6) J.J. LANDER, H.E. KERN, A. L. BEACH - J.Appl.Phys.,**23**,1305(1952)
- (7) E.F. PETROVA, L.A. SHIVARTSMAN - Dokl. Akad. Naut. SSSR, **146**, 646 - 8 (1962)
- (8) G. LE CLERC, A. MICHEL - C.R., **208**, 1583 (1939)
- (9) A.K. GALWEY - J. of catalysis, **1**, 227-234 (1962)
- (10) M. FAUCHER - Thèse Lyon 1964
- (11) B. JACOBSON, A. WESTGREN - Z. Physik. Chem., **B 20**, 361 (1933)
- (12) S. NAGAKURA - J. of Phys. Soc. of Japan, **12**, 5, 482 (1957)
- (13) Ya.S. UMANSKY - Izvest. Sekt. Fiz. Khim. Anal., **16**, 127 (1943)
- (14) L. PAULING - Proc. Roy. Soc., **A 196**, 343 (1949)
- (15) A. MICHEL - C.R., **248**, 1528 (1959)

- (16) R. FRUCHART - Bull. Soc. Chim., 11, 2652-58 (1963)
- (17) H.H. PODGURSKI, J.T. KUMMER, T.W. DE WITT, P.H. EMMETT -
J. Amer. Chem. Soc., 72, 5382 (1950)
- (18) G. HÄGG - Z. Kristallogr., 89, 92 (1934)
H.A. BAHR, V. JESSEN - Chem. Ber., 66, 1238 (1933)
J.P. SENATEUR, R. FRUCHART - Communic. Soc. Chim. Fr. 9-11-62
- (19) K.H. JACK - Nature, 158, 60 (1946)
S.B. HENDRICKS - Z. Kristallogr., 74 A, 534 (1930)
- (20) A.N. BASHKIROV, YU.B. BAGAN, E.V. KAMZOLKINA et collaborateurs
Trudy Inst. Nefti SSSR, 12, 213 (1958)
Zhurn. Fiz. Khim. 33, 2706-2711 (1959)
Kinetika i Kataliz, 4, 3, 373-381 (1963)
- (21) J. HUI, A. BOULLE - C.R., 254, 1806-1808 (1962)
J. HUI, A. BOULLE, J.F. MEROC - C.R. 254, 3216-3218 (1962)
J. HUI - Bull. Soc. Chim. Fr., 8, 9, 1619-1629 (1963)
- (22) Ch. EYRAUD, Y. EYRAUD - Laboratoires, n° 12, 13-20 (1955)
- (23) M. COGNAT - Revue Mesures, 307, 1539-1545 (1962)
- (24) M. BAGGIONI, P. EYRAUD, Ch. EYRAUD - Le Vide, n° 102, 565-569
- (25) C. MOREAU - Thèse Paris 1957
C. MOREAU et G. RODIER - C.R., 246, 2127 (1958)
- (26) K. HONDA - Ann. Physik., 32, 1027 (1910)
M. OWEN - Ann. Physik., 37, 657 (1912)
- (27) V. MARIAN - Ann. Physik., 7, 459 (1937)
- (28) A. MICHEL, G. CHAUDRON - C.R., 200, 2171 (1935)
- (29) A. MICHEL - Ann. Chim., 8, 317 (1937)
- (30) R. BACHELARD - Thèse Lyon 1959
- (31) A.A. BALANDIN, E.S. GRIGORYAN, Z.S. JANYSHEVA - Zh. Obshchei.
Khimii., 10, 1031 (1940)
- (32) L.L. BIRCUMSHAW, J. EDWARDS - J. of Chem. Soc., 50, 1800 (1950)
- (33) T.P. KORNIENKO - Ukrain. Khim. Zhurn., 18, 579 (1952)
- (34) M. ESCOUBES, Ch. EYRAUD - C.R., 256, 3693-3695 (1963)
- (35) G. MEYER, F.E.C. SCHEFFER - Rec. Trav. Chim., 46, 1 (1927)
47, 401 (1927)
- (36) P. SCHMIDT - Zeits. Anorg. Chem., 216, 85 (1933)

- (37) J.A. TEBBOTH - J. Soc. Chem. Ind. London, 67, 62 (1948)
- (38) R. KOHLHAAS, W.F. MEYER - Metalwirtschaft, 17, 786 (1938)
- (39) A. CIMINO, G. PARRAVANO - J. Phys. Chem., 56, 706 (1952)
- (40) A.K. GALWEY, C. KEMBALL - Trans Faraday Soc., 55, 1959-69 (1959)
- (41) P.W. SELWOOD - J. Am. Chem. Soc., 83, 2853-57 (1961)
- (42) C. KEMBALL, R.L. MOSS - Proc. Roy. Soc., A 238, 107-116 (1956)
- (43) N.P. KEIER - C.R. Acad.Sci. URSS, 48 (1953)
- (44) N.B. PILLING, R.E. BEDWORTH - J. Inst. Metals, 29, 259 (1923)
- (45) A.N.BASHKIROV et collaborateurs - Neftekhimiya 3,n° 1,97-103 (1963)
- (45bis) The International Nickel Company, Inc - Bibliography on nickel carbonyl - ICB - 25 (I) December 1955
- (46) J. BENARD - Oxydation des Métaux - Tome 1 - Gauthiers Villars 1962, p. 240-242
- (47) G. VALENSI - C.R., 201, 602 (1935) et C.R., 202, 414 (1936)
Métaux et corrosion, 12, 161.195 (1937)
- (48) H.S. CARSLAW, J.C. JAEGER - Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press Cambridge, 1947, p.200
- (49) NGUYEN - HOANG - NGHI - Thèse Lyon 1962
- (50) R.E. MARCO, C. DEUWANE, BONFER, R.C. ABBOTH - Rapport C.E.A. Américain, n° N.L.C.O., 675
- (51) R. GOTON - Thèse Lyon 1955
- (52) K.L. MAMPEL - Z. Phys. Chem., A 187, 43 et 235 (1940)
- (53) W.E. GARNER - Chemistry of the Solid State, London Butterworths Scientific Publications 1955, p. 191
- (54) E.G. PROUT, F.C. TOMPKINS - Trans Faraday Soc., 42, 482 (1946)
- (55) R. BERNIER - Annales Chimie, 6, 104-161 (1951)
- (56) A. MICHEL, R. BERNIER, G. LE CLERC - J. Chim. Phys., 47, 270 (1950)
- (57) L.F.E. HOFER, E.M. COHN, W.C. PEEBLES - J. Phys. Coll. Chem., 54, 1161-1169 (1950)
- (58) E. CREMER - Advances in Catalysis VII, 75 (1955)
- (59) H. EYRING - J. Chem. phys., 3, 107 (1935)
- (60) R. MARCELLINI - Thèse Lyon 1959
- (61) L.J.E. HOFER, E.M. COHN, E.H. BEAN - J. Amer. Chem. Soc., 72, 2698-2701 (1950)

- (62) E. COX, K.R. LAWLESS, A.T. GWATHMEY - Actes Intern. Congr. Catalyse 2°, 2, 1649 - 1651 (1960)
- (63) F. KOERBER - Arch. Eisenhüttenwes, 17, 43-52 (1943/44)
- (64) W. BAUKLOH, B. CHATTERJEE, P.P. DAS -
Transactions : Indian Institute of Metals, 4, 271-278 (1950)
- (65) J.A. HEDWALL - Z. Phys. Chem., B 27, 196 (1934)
- (66) B.K. LOKSHA - Izv. Akad. Nauk. SSSR., 4, 46-53 (1963)
- (67) J.E. GERMAIN - Catalyse hétérogène, Dunod, Paris, 1959, p. 68

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE I : RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES	11
I - Données thermodynamiques	11
II - Propriétés physico-chimiques du carbure de nickel	14
A/ Magnétisme.....	14
B/ Hydrogénation du carbure et du carbone libre.....	14
C/ Structure	15
III - Propriétés générales des carbures M_3C	16
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES - MATIERES PREMIERES	19
I - Techniques expérimentales	19
A/ Méthode pondérale.....	19
B/ Méthode magnétochimique	22
II - Matières premières	26
A/ Nickel.....	26
B/ Réactifs gazeux	29
CHAPITRE III : ETUDE GLOBALE DE L'ACTION DE CO SUR LE NICKEL ENTRE 200° ET 400° C	31
CHAPITRE IV : CARBURATION DU NICKEL	35
I - Etude thermogravimétrique	35
A/ Résultats des travaux antérieurs.....	35
B/ Résultats expérimentaux	37
II - Etude thermomagnétique	55
A/ Etude magnétique de la carburation.....	55
B/ Etude magnétique des échantillons de carbure	59
CHAPITRE V : ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU CARBURE	65
I - Introduction.....	65
II - Comportement du carbure en montée linéaire de température	67
A/ Chauffage sous vide.....	67
B/ Chauffage sous argon	69
C/ Effet de masse de l'échantillon.....	69
III - Décomposition isothermique de Ni_3C sous vide	69
IV - Décomposition isothermique de Ni_3C sous argon	73
A/ Etude cinétique.....	73

B/ Conclusion.....	75
C/ Etudes complémentaires	76
V - Hydrogénation du carbure.....	77
CHAPITRE VI : PROBLEME DES CARBURATIONS SUCCESSIVES	
ROLE DU CARBONE LIBRE	79
I - Cas d'un carbure hydrogéné comportant x % C_2	80
A/ Etude gravimétrique	80
B/ Etude thermomagnétique.....	82
II - Cas d'un carbure décomposé thermiquement	83
A/ Ni_3C sans carbone libre C_2	83
B/ $Ni_3C + 90\%$ C_2	84
C/ Interprétation	84
III - Cas d'un nickel carboné	85
IV - Conclusions générales	86
CHAPITRE VII : DISMUTATION CATALYTIQUE DE L'OXYDE	
DE CARBONE	87
I - Introduction.....	87
A/ Protocole expérimental	87
B/ Remarques préalables - Bibliographie	89
II - Dismutation de CO dans le domaine II	91
A/ Ni_3C non catalyseur	91
B/ Etude de la réaction	93
III - Dismutation de CO dans le domaine III.....	94
A/ Caractères cinétiques en début de réaction	97
B/ Dismutation de CO pour $P_0 > 50$ mm Hg	101
C/ Dismutation de CO pour $P_0 < 20$ mm Hg	106
TABLEAU RECAPITULATIF DES ETUDES CINETIQUES	
CONCLUSION	
BIBLIOGRAPHIE	

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

La radiolyse de l'eau

Vu :

Les Membres du Jury

CH. EYRAUD

S. J. TEICHNER

J. DREUX

D. MASSIGNON

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 26 Janvier 1965

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université.

P. LOUIS

